POLARISATIONSMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM PHASEN- UND TEXTUR-VERHALTEN BEI NEMATISCH / SMEKTISCH PHASENUMWANDLUNGEN VON REINEN FLÜSSIGKRISTALLEN UND IHREN MISCHUNGEN UNTER HOHEN DRÜCKEN MIT EINER DIAMOND ANVIL APPARATUR

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
JÜRGEN HERRMANN
aus Duisburg

Bochum März 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0009

POLARISATIONSMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM PHASEN- UND TEXTUR-VERHALTEN BEI NEMATISCH / SMEKTISCH PHASENUMWANDLUNGEN VON REINEN FLÜSSIGKRISTALLEN UND IHREN MISCHUNGEN UNTER HOHEN DRÜCKEN MIT EINER DIAMOND ANVIL APPARATUR

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
JÜRGEN HERRMANN
aus Duisburg

Referent : Prof. Dr. G.M. Schneider
Korreferent : Prof. Dr. G. Findenegg

Bochum März 1982

Für meine Eltern

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
	ZUSAMMENFASSUNG	V
	VORBEMERKUNGEN	IX
	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	X
1.	EINFÜHRUNG	1
1.1.	Flüssig-kristalline Strukturtypen	2
1.2.	Identifikation von flüssig-kristallinen Phasen	6
1.3.	Frühere Untersuchungen der Arbeitsgruppe an Flüssigkristallen und Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit	8
2.	APPARATURBESCHREIBUNG	11
2.1.	Apparative Bauteile und Einzelheiten	11
2.1.1.	Diamant-Hochdruckzangen	11
2.1.2.	Beobachtungs- und Meßeinrichtungen	20
2.2.	Experimentelle Einzelheiten	23
2.2.1.	Justierung der Diamanten	23
2.2.2.	Dichtungsprobleme	24
2.2.3.	Druckbestimmung und -genauigkeit	27
2.2.4.	Temperaturbestimmung und -genauigkeit	32
3.	REENTRANT PHÄNOMENE	35
3.1.	Phasenumwandlungen erster und höherer Ordnung	35
3.2.	Beschreibung des reentrant Phänomens	37

		Seite
3.2.1.	Entdeckung der reentrant Phasen bei Flüssigkristallen	37
3.2.2.	Einfluß des Molekülbaues auf das reentrant Verhalten	43
3.2.3.	Ungewöhnliche reentrant Phasen	45
3.3.	Untersuchungen zur Erklärung des reentrant Phänomens	46
3.3.1.	Physikalisch-chemische Untersuchungen an reentrant Phasen	46
3.3.2.	Röntgenuntersuchungen an reentrant Phasen	47
3.3.3.	Modelle für das reentrant Phänomen	53
3.3.4.	Messungen der Dielektrizitätskonstanten an reentrant Phasen	54
3.3.5.	Hochdruckmessungen an reentrant Phasen	57
4.	UNTERSUCHUNGEN AN EINEM BINÄREN SYSTEM MIT ZWEI REENTRANT NEMATISCHEN KOMPONENTEN : 8OCB/CBOOA	62
4.1.	Beobachtungen und Meßergebnisse für das binäre System 8OCB/CBOOA	63
4.2.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	75
4.3.	Thermodynamische Beschreibung des binären Systems 8OCB/CBOOA	77

		Seite
4.3.1.	Anpassung des p-T Verhaltens des binären Systems 8OCB/CBOOA an eine Ellipsengleichung	77
4.3.2.	Anwendung der Mischphasenthermodynamik auf das reentrant Verhalten des binären Systems 8OCB/CBOOA	82
5.	SMEKTISCH A / SMEKTISCH A PHASEN-UMWANDLUNGEN	92
5.1.	Entdeckung der smA/smA Phasenumwandlungen	92
5.2.	Direkte optische Beobachtung einer smA/smA Phasenumwandlung beim 4-Hexyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoat (6OPDOB)	98
6.	IDENTIFIKATION EINER DRUCKINDUZIERTEN FLÜSSIG-KRISTALLINEN PHASE BEIM BIS-(4,4'-TRIDECOXYBENZYLIDEN)-1,4-PHENYLENDIAMIN (TRIDOBPD)	104
7.	ANHANG	109
7.1.	Abbildungen	110
7.2.	Tabellen	118
7.3.	Verzeichnis der Namen und Strukturformeln der in der Arbeit erwähnten Flüssigkristalle	129
7.4.	Verzeichnis der Tabellen	132

		Seite
7.5.	Verzeichnis der Abbildungen	133
7.6.	Literaturverzeichnis	138
	DANKSAGUNG	
	LEBENSLAUF	
	RESÜMEE	

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde eine optische Meßanordnung zur Anwendung bei hohen Drücken konzipiert und aufgebaut, mit der es möglich ist, Phasenumwandlungen zu untersuchen, und mit der die beteiligten Phasen direkt optisch identifiziert werden können. Der Arbeitsbereich der Anlage liegt bei Drücken von 1 bar bis ca. 50 kbar und bei Temperaturen von ungefähr 273 K bis 775 K.

Das Kernstück der Apparatur, die optische Hochdruckzelle, beruht auf dem Prinzip der sogenannten diamond anvil cell (12, 13). Dabei wird die zu untersuchende Substanz zwischen zwei Diamanten zusammengepreßt, so daß die Diamanten sowohl den durch gespannte Federn erzeugten Druck übertragen, als auch eine optische Beobachtung der Probe ermöglichen. Auftretende Phasen und Phasenübergänge konnten so unter dem Polarisationsmikroskop optisch identifiziert werden. Phasenumwandlungen wurden zusätzlich durch die dabei auftretende Änderung der Lichtintensität des durch die Probe gehenden polarisierten Lichtes registriert. Die Gesamtapparatur wird in der folgenden Arbeit beschrieben.

Angewandt wurde die optische Hochdruckzelle zur

Untersuchung des Phasenverhaltens von Flüssigkristallen. Dabei gelang es in der vorliegenden Arbeit erstmals, Texturen von flüssig-kristallinen Phasen bei hohen Drücken mit einer diamond anvil cell zu beobachten und zu identifizieren. Zusätzlich konnten mit der diamond anvil cell auch Phasenübergänge höherer Ordnung beobachtet werden; andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die Differential-Thermo-Analyse (DTA) sind dazu weniger geeignet.

Für die in dieser Arbeit speziell untersuchte Problematik des Phasenverhaltens von Flüssigkristallen wurde bis zu Drücken von maximal ca. 7 kbar gearbeitet. Höhere Drücke sind für diese Untersuchungen weniger interessant. Um die Genauigkeit der Druckangabe bei den relativ niedrigen Arbeitsdrücken zu erhöhen, wurde ein Extra- bzw. Interpolationsverfahren mit Hilfe von DTA-Messungen, die ebenfalls am hiesigen Lehrstuhl durchgeführt wurden, angewendet.

Mit der Apparatur wurde zunächst das sogenannte reentrant Verhalten von 4-Cyanobenzyliden-4'-octyloxyanilin (CBOOA) und 4-Cyano-4'-octyloxybiphenyl (8OCB) und ihren Mischungen untersucht. Bei diesem Phänomen läuft die Phasenumwandlungslinie zwischen den beiden flüssig-kristallinen Phasen, smektisch A

(smA) und nematisch (n) , durch ein Maximum, so daß oberhalb eines maximalen Druckes (p_M) nur noch die nematische Phase existent ist. Unterhalb von p_M findet man daher mit fallender Temperatur die ungewöhnliche Phasensequenz l/n/smA/n (l steht für die isotrop flüssige Phase) . Bei dem in dieser Arbeit untersuchten binären System 8OCB/CBOOA zeigte sich eine bis jetzt noch nicht gefundene Änderung von p_M in Abhängigkeit vom Molenbruch : Von reinem 8OCB (p_M = 1.9 kbar) ausgehend steigt nämlich p_M zunächst an, läuft durch ein Maximum (p_M = 2.2 kbar) bei x(CBOOA)=0.3 und fällt schließlich auf den Wert des reinen CBOOA (p_M = 0.5 kbar) ab. Dieses Verhalten wird in der vorliegenden Arbeit unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert.

Beim 4-n-Hexyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoat (6OPDOB) konnte mit der diamond anvil cell erstmals eine smA/smA Phasenumwandlung bei erhöhtem Druck beobachtet werden. Der Phasenübergang smA/smA erscheint oberhalb von etwa 2240 bar unvermittelt im Phasendiagramm; er wurde zunächst bei DTA-Messungen gefunden und als smA/S_x Phasenumwandlung bezeichnet (77). Bei den Texturuntersuchungen mit der diamond anvil cell zeigte sich beim Phasenübergang jedoch keine Änderung im Erscheinungsbild der beiden Phasen, so daß auf die

Existenz einer smA/smA Phasenumwandlung geschlossen wurde.

Zuletzt gelang es mit der diamond anvil cell, in Fortführung früherer Arbeiten am hiesigen Lehrstuhl (4, 78, 80, 81), eine druckinduzierte flüssig-kristalline Phase beim Bis-(4,4'-n-tridecoxybenzyliden)-1,4-phenylendiamin (TRIDOBPD) zu identifizieren. Diese Phase erscheint oberhalb eines Tripelpunktes bei etwa 290 bar und 485 K (4, 78). Anhand der Schlieren-Textur, die für die nematische Phase charakteristisch ist und die mit der diamond anvil cell oberhalb von 290 bar beobachtet wurde, konnte die druckinduzierte Phase als als nematisch identifiziert werden. Eine druckinduzierte nematische Phase, die mit steigender Temperatur auf eine smektische C Phase folgt, wurde bisher noch nicht beobachtet.

VORBEMERKUNGEN

An dieser Stelle sollen noch einige Erläuterungen gegeben werden, die das Lesen der Arbeit wesentlich vereinfachen.

In der Arbeit ist häufig von verschiedenen flüssigkristallinen Phasen die Rede. Diese werden, auch in den Abbildungen, folgendermaßen abgekürzt :

s	steht für kristallin feste Phasen,
sm	steht für flüssig-kristalline smektische,
n	steht für die nematische Phase und
l	steht für die isotrop flüssige Phase.

Unterschiedliche feste Phasen werden mit Ziffern und unterschiedliche smektische Phasen mit großen Buchstaben unterschieden. Phasenumwandlungen werden durch die beteiligten Phasen (jeweils mit einem Schrägstrich getrennt) gekennzeichnet.

Um langen Wiederholungen von Substanz- und Molekülnamen aus dem Wege zu gehen, werden diese meist nur durch Abkürzungen benannt. Dabei wird, soweit möglich, auf die in der Literatur üblichen Bezeichnungen zurückgegriffen. Die vollständigen Namen aller in der Arbeit erwähnten Stoffe sind, mit ihren Strukturformeln, im Anhang der Arbeit zusammengestellt.

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

C_p	Wärmekapazität
d	Durchmesser
G	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
H°	Temperatur- und druckunabhängige Enthalpie
I	Intensität
p	Druck
p_M	Maximaler Druck, bei dem die zwei Phase noch beobachtet werden kann
p°	Bezugsdruck
p_c	Druckkoordinate des Ellipsenzentrums
S	Entropie
T	Temperatur
T_M	Maximale Temperatur, bei der die zwei Phase noch beobachtet werden kann
T°	Bezugstemperatur
T_c	Temperaturkoordinate des Ellipsenzentrums
V	Volumen
V°	Temperatur- und druckunabhängiges Volumen
x	Molenbruch
α_p	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
Δ	...Änderung
∂	Differential
ε	Dielektrizitätskonstante

$\bar{\varepsilon}$	Hauptdielektrizitätskonstante
$\Delta\varepsilon$	Dielektrische Anisotropie
$\varepsilon_{\parallel}$	Dielektrizitätskonstante parallel zur Molekülängsachse
$\varepsilon_{\perp}$	Dielektrizitätskonstante senkrecht zur Molekülängsachse
κ_T	Isotherme Kompressibilität
λ	Wellenlänge
μ	Chemisches Potential

INDIZES

m	Molare Größe
',,"	Phasenbezeichnung

1. EINFÜHRUNG

Wie schon der Name "Flüssigkristalle" beinhaltet, besitzen flüssig-kristalline Substanzen Eigenschaften, die zum einen dem flüssigen und zum anderen dem festen Zustand zugeschrieben werden können. Flüssig-kristalline Phasen, oder auch Mesophasen, sind deshalb dem anisotrop festen Kristall und der isotrop flüssigen Phase zwischengelagert.

Der flüssig-kristalline Phasenbereich kann sich vom festen Kristall ausgehend entweder durch Temperaturerhöhung bilden, man spricht dann von thermotropen Flüssigkristallen, oder er wird durch Lösungsmitteleinflüsse bedingt, was als lyotroper Flüssigkristall bezeichnet wird. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich alleine auf thermotrope Flüssigkristalle.

Die Gründe für die Entstehung dieser intermediären Phasen sieht man in der fast allen Flüssigkristallen gemeinsamen lang gestreckten, flachen Molekülform mit starren, von aromatischen Gruppen gebildeten Mittelteilen und Endgliedern, die oft aus sehr starke Dipole bildenden Gruppen bestehen. Dabei haben neben geometrischen Faktoren auch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einen entscheidenden

Anteil an der Art der gebildeten Phase.

1.1. Flüssig-kristalline Strukturtypen

Oft bilden sich beim Aufheizen des Festkörpers zunächst Strukturen, bei denen die Moleküle in Schichten angeordnet sind. In den Schichten ordnen sich die Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht oder in einem bestimmten Winkel zur Schichtebene (tilt) an. Nach Friedel (1) bezeichnet man solche flüssig-kristallinen Strukturen als smektische Phasen.

Smektische Phasen treten in einer großen Vielfalt auf, und bis heute sind mindestens neun verschiedene Modifikationen gefunden worden. Der Unterschied zwischen den einzelnen Typen liegt dabei in der unterschiedlichen Feinstruktur innerhalb der Schichten, wobei die höher geordnete smektische Phase temperaturunbeständiger als die weniger geordnete ist.

In Abbildung 1 sind verschiedene smektische Strukturtypen dargestellt. Man erkennt, daß es sich bei der smA Phase um eine in den Schichten ungeordnete Struktur mit den Molekülläng sachsen senkrecht zur Schicht-

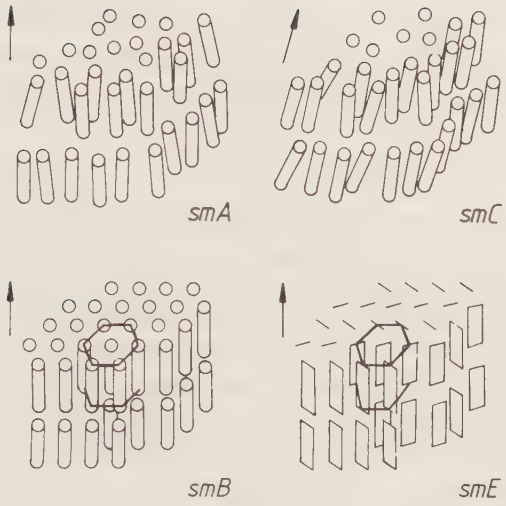


Abb. 1 : Schematische Darstellung verschiedener smektisch flüssig-kristalliner Strukturtypen (Die Pfeile geben die Vorzugsrichtung der Moleküllängsachsen an)

ebene handelt. In der smC Phase sind die Moleküle mit ihren Längsachsen gegen die Schichtebene geneigt. Die smB Phase ist eine höher geordnete Modifikation. Die Moleküle sind mit ihren Längsachsen wieder senkrecht zur Schichtebene angeordnet. In den Schichten befinden sie sich aber im Gegensatz zur smA und smC Phase an festen Plätzen und bilden ein hexagonales Netzwerk. Die Rotationsfreiheit der Moleküle um ihre Längsachse ist noch erhalten. In der smE Phase, wo die Längsachse senk-

recht zur Schichtebene steht, ist die Rotationsfreiheit im Gegensatz zur smB Phase gehindert, und die Moleküle bilden ein sogenanntes Fischgrätenmuster (herringbone packing) .

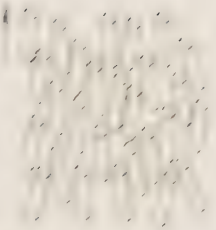
Neben den smektischen Phasen existiert die nematische flüssig-kristalline Phase. Diese hat keine Schichtstruktur, sondern weist nur eine Parallelorientierung der Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung auf (Abbildung 2) . Die nematische Phase erscheint normalerweise bei einer höheren Temperatur als irgendeine smektische.*

---

* Normalerweise wird von Flüssigkristallen mit steigender Temperatur folgende Sequenz eingehalten (29) :

s/smH/smG/smF/smI/smB/smC/smA/n/l
smE smB'

In neuerer Zeit wurden jedoch davon abweichende Sequenzen gefunden. So beobachtete Cladis (6) erstmals eine Sequenz n/smA/n/l , d.h., beim Abkühlen erhält man zwei nematische Phasen, die durch den Existenzbereich der smA Phase getrennt sind. Dieses Phänomen wird als reentrant nematisches Verhalten bezeichnet. An dieser Stelle soll darauf jedoch nicht näher eingegangen, sondern auf Kapitel 3. verwiesen werden, in dem eine ausführliche Beschreibung von reentrant Phasen und ähnlichen Beobachtungen gegeben wird.



1.2. Identifikation von flüssig-kristallinen Phasen

Die Identifikation und Unterscheidung der verschiedenen Mesophasen ist nicht immer einfach und macht insbesondere bei den hochgeordneten temperaturunbeständigen Modifikationen große Schwierigkeiten, nicht zuletzt deswegen, weil die Struktur dieser Phasen noch wenig oder gar nicht bekannt ist.

Optisch werden Flüssigkristalle am einfachsten unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert. Flüssigkristalle sind nämlich stark doppelbrechend und weisen im polarisierten Licht charakteristische Erscheinungsbilder auf. Diese sogenannten Texturen sind für die verschiedenen flüssig-kristallinen Modifikationen zum Teil sehr unterschiedlich, oft unterscheiden sie sich aber auch nur wenig, wodurch die Identifikation einer flüssig-kristallinen Phase, die nur auf Texturbeobachtungen beruht, in manchen Fällen nicht eindeutig ist. Es müssen dann weitere Untersuchungen zur Phasenaufklärung herangezogen werden.

Eine Möglichkeit dazu bietet die von Sackmann (7) gefundene Mischbarkeitsregel. Diese Regel besagt, daß, wenn zwei Mesophasen zweier Flüssigkristalle über den

gesamten Konzentrationsbereich mischbar sind, sie auch dem gleichen Phasentypus zuzuordnen sind. Allerdings beobachtete man später auch ein Fehlen der vollständigen Mischbarkeit bei identischen flüssig-kristallinen Phasen. Die Regel gilt also nicht umgekehrt, d.h., bei einem Fehlen der Mischbarkeit über den gesamten Konzentrationsbereich muß es sich nicht um verschiedene Phasentypen handeln. Aus diesem Grund muß eine große Anzahl verschiedener Referenzsubstanzen zur Verfügung stehen, um Mischbarkeitsuntersuchungen durchführen zu können.

Eleganter als dieses makroskopisch thermodynamische Verfahren, das eigentlich keine Aussage über die Struktur einer flüssig-kristallinen Phase trifft sondern nur den Typus festlegt, ist sicherlich eine direkte Strukturbestimmung. Hierfür bietet sich auf den ersten Blick die Röntgenstrukturanalyse an, doch ist ihre Anwendung bei Flüssigkristallen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Auf Grund ihres "flüssigen Charakters" haben Mesophasen nämlich keine "feste Kristallstruktur", sondern sind mehr oder weniger "flexibel", was die Interpretation von Röntgenbeugungsdiagrammen sehr kompliziert.

Andere spektroskopische Methoden wurden auch zur

Strukturaufklärung an Flüssigkristallen herangezogen, doch erhöhen sich gewöhnlich die experimentellen und interpretatorischen Schwierigkeiten und Unsicherheiten, so daß eine einfache und schnelle Identifikation einer flüssig-kristallinen Phase schwierig sein kann.

1.3. Frühere Untersuchungen der Arbeitsgruppe an Flüssigkristallen und Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit

In früheren Arbeiten am hiesigen Lehrstuhl (2, 4, 8), die sich mit polymorphen Flüssigkristallen beschäftigten, war es daher oftmals nicht möglich, die einzelnen auftretenden Phasen zu identifizieren.

Bei diesen Arbeiten wurde das Prinzip der Hochdruck-Differential-Thermoanalyse (DTA) verwendet (9, 10). Dabei geht man von der Tatsache aus, daß Phasenumwandlungen meist mit einer meßbar großen Enthalpieänderung verbunden sind. Heizt man nämlich zwei Zellen (wobei sich in einer die zu untersuchende Probe, in der anderen eine Referenzsubstanz befindet) linear auf, so ist eine Phasenumwandlung dann mit einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zellen verbun-

den, die mit Hilfe von Thermoelementen registriert werden kann. Man erhält aus den so gewonnenen Daten die Phasenübergangstemperatur und eine Aussage über die mit dem Phasenübergang verbundene Entropieänderung. Wiederholt man die Messungen bei verschiedenen Drücken, so kann man daraus ein Druck-Temperatur Phasendiagramm konstruieren.

Aus dem Prinzip der Differential-Thermoanalyse ergeben sich in der Anwendung verschiedene Probleme. So wurden bei den Messungen an der homologen Reihe der Alkylcyclohexane (2, 4, 6) oft orientierte Phasen gefunden, d.h., bei höheren Drücken traten zusätzliche Phasenumwandlungen auf. Eine Aussage über die Identität der orientierten Phasen konnte jedoch aus den DTA-Untersuchungen alleine nicht getroffen werden, da diese experimentelle Methode keine direkte Bestimmung der untersuchten Substanz erlaubt.

Ein weiteres Problem ergab sich bei der Untersuchung von Phasenübergängen niederer Ordnung, wie sie z.B. bei Messungen am Cholesterylmyristat (11) und am Terephthal-bis-butylanilin (TBBA) angetroffen wurden. Da Phasenumwandlungen niederer Ordnung ohne die charakteristische Entropieänderung ablaufen, waren sie mit dem Prinzip der DTA nicht meßbar.

Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit eine optische Hochdruckanlage konzipiert, die zum einen die Identifizierung flüssig-kristalliner Phasen ermöglicht und mit der auch Phasenübergänge höherer Ordnung gemessen werden können. Diese Anlage wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2. APPARATURBESCHREIBUNG

In diesem Kapitel wird zunächst die im wesentlichen in Eigenkonstruktion erstellte optische Hochdruckzelle beschrieben. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit den diese Zelle umgebenden Meß- und Regelvorrichtungen, und in einem dritten Abschnitt werden die Vorbereitung, Durchführung und Genauigkeit der Experimente im Detail dargestellt und diskutiert.

2.1. Apparative Bauteile und Einzelheiten

2.1.1. Diamant-Hochdruckzangen

Das Kernstück der gesamten Apparatur ist die Diamant-Hochdruckzange (diamond anvil cell) , die auf eine Entwicklung im National Bureau of Standards der USA zurückgeht (12, 13). Dabei befindet sich zwischen den Kontaktflächen zweier Diamanten, die über ein Hebelsystem aufeinander gepreßt werden, die zu untersuchende Substanz. Die Diamanten dienen bei der Messung als Druckstempel und ermöglichen gleichzeitig die direkte optische Beobachtung der Probesubstanz.

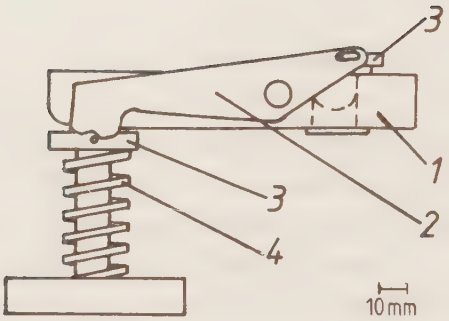


Abb. 3 : Längsschnitt durch die zuerst benutzte, kleinere Diamant-Hochdruckzange

Auflistung der numerierten Teile in Abbildung 3 bis Abbildung 6

(1) Grundkörper
(2) Hebelarme
(3) Druckplatten
(4) Federn zur Druckerzeugung
(5) Oberstempel
(6) Unterstempel mit Halbkugel
(7) Justierschrauben zur Verstellung der Neigung der Halbkugel im Unterstempel (6)
(8) Heizpatronen
(9) Stempelgehäuse zur Aufnahme von Unter- (6) und Oberstempel (5)
(10) Justierschrauben zur horizontalen Verstellung der Pfanne (11) im Oberstempel (5)
(11) Pfanne zur Aufnahme des Diamanten (14) mit Fassung und Lagerung (13) im Oberstempel (5)
(12) Führungsstifte
(13) Fassung und Lagerung der Diamanten (14)
(14) Diamant-Druckstempel

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kamen zwei verschiedene Typen der Diamant-Hochdruckzange zur Anwendung. Diese sollen im folgenden beschrieben werden.

Abbildung 3 zeigt eine Gesamtansicht der bei den Messungen am CB00A und 80CB und ihren Mischungen verwendeten Diamant-Hochdruckzange. Man erkennt den flachen Grundkörper (1), in dem sich eine Bohrung zur Aufnahme der eigentlichen Druckstempel befindet. Um diese Bohrung herum ist ein Heizdraht gewickelt, der eine obere Meßtemperatur von ca. 500 K ermöglicht. An dieser Stelle sei noch erwähnt, daß unter der Diamant-Hochdruckzange ein Kühlelement eingebaut werden kann, so daß bei Kühlung mit fest-flüssigem Eiswassergemisch eine untere Meßtemperatur von 273.2 K erreicht werden konnte. An den Seiten des Grundkörpers sind zwei Hebelarme (2) angeschraubt, die den mittels einer gespannten Feder (4) erzeugten Druck mit Hilfe zweier Druckplatten (3) auf die Druckstempel übertragen. Die Druckplatten sind beweglich gelagert, damit der erzeugte Druck immer senkrecht auf die Druckstempel ausgeübt wird.

In Abbildung 4 sind die beiden Druckstempel mit den Diamanten noch einmal vergrößert herausgezeichnet. Die beiden Diamanten (14) sind in Messingringen gefaßt

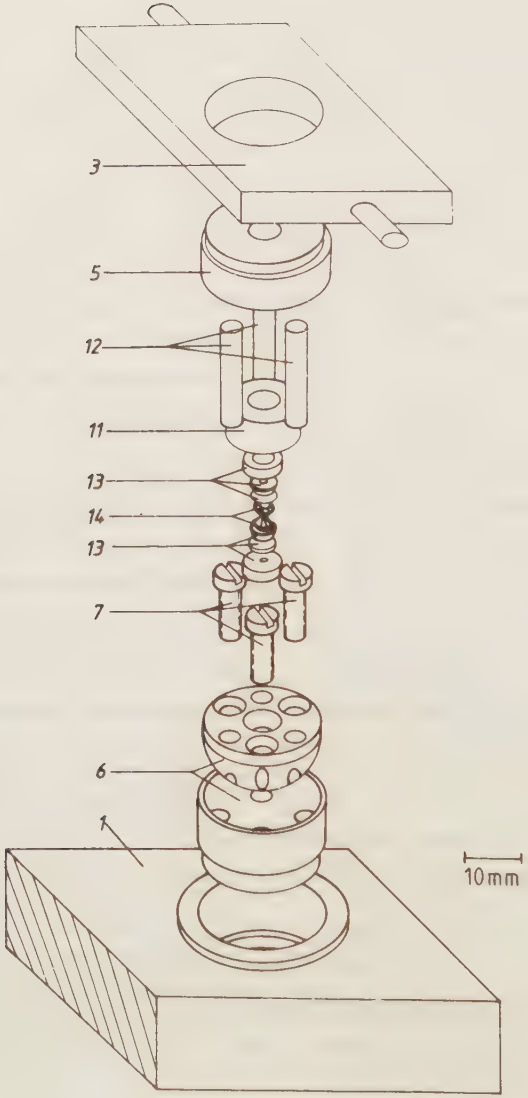


Abb. 4

Text zu Abb. 4 auf Seite 14 :
Explosionszeichnung der Diamant-Hochdruckzange aus Abb. 3 (Zur Bezeichnung der numerierten Teile siehe Seite 12 oder im Text)

und liegen auf einer gehärteten, durchbohrten Scheibe aus 17/4 Ph Stahl. Die Flächen der Platten sind poliert, da die Diamanten völlig eben aufliegen müssen, um ungleichförmig auf die Diamanten einwirkende Kräfte auszuschalten. Die Diamanten sind mit ihren Fassungen und den Scheiben in Ober- und Unterstempel verklebt.

Im Oberstempel (5) liegt der Diamant in einer Pfanne (11) aus ebenfalls gehärtetem 17/4 Ph Stahl. Diese Pfanne kann innerhalb des Stempels mittels dreier, um jeweils 120° versetzter Madenschrauben horizontal verschoben werden. Dadurch ist es möglich, die abgeschliffenen und polierten Kontaktflächen der beiden Diamanten genau übereinander zur Deckung zu bringen. Gleichzeitig halten die Schrauben die Pfanne im Stempel fest. In den Rand des Oberstempels sind weiterhin drei Stifte (12) eingeschlagen, die den Unterstempel immer in genau gleicher Stellung auf den Oberstempel führen.

Der Unterstempel (6) ist etwa doppelt so lang wie der Oberstempel. Hier ist der Diamant mit seiner Fassung in einer Halbkugel verklebt. Die Halbkugel

ist in den größeren Teil des Unterstempels eingepaßt und eingeschliffen. Über drei wieder um 120° versetzte Justierschrauben (7) wird sie in der Hohlkugel des unteren Stempelteiles wie in einem Kugelgelenk bewegt und fixiert. Bei Änderung der Kugelneigung ändert sich auch der Winkel der zwei Kontaktflächen der Diamanten zueinander, womit erreicht wird, daß beide Kontaktflächen genau parallel zueinander geneigt werden können. Dieser Vorgang wird noch in einem späteren Abschnitt über die Justierung der Diamanten beschrieben (Siehe Abschnitt 2.2.1.). Durch den Rand des Unterstempels führen noch drei Bohrungen, in die die drei Führungsstifte des Oberstempels eingepaßt sind.

Beide Stempel sind in die Bohrung des Grundkörpers eingepaßt. Außerdem sind alle Teile in der Mitte durchbohrt, um die direkte optische Beobachtung und Untersuchung der Probesubstanz zu ermöglichen.

Bei späteren Messungen wurde eine völlig neu entwickelte Diamant-Hochdruckzange verwendet. Dabei blieben das zuvor beschriebene Prinzip und die grundsätzlichen konstruktiven Details unverändert, und es sollen im folgenden nur die Unterschiede zur vorher beschriebenen Zelle aufgezeigt werden.

Die ältere Diamant-Hochdruckzange ist für Temperaturen zwischen 273 K und 500 K und einen Druckbereich von 1 bar bis 20 kbar konzipiert. Mit der neuen Zelle wurde vor allem der Temperaturbereich bis zu Temperaturen von etwa 775 K erhöht. Außerdem konnte der Druckbereich durch eine stärkere Auslegung aller druckerzeugenden und übertragenden Teile bis auf etwa 100 kbar erweitert werden.

Abbildung 5 und 6 zeigen eine Gesamtansicht und eine Detailvergrößerung der Diamant-Hochdruckzange

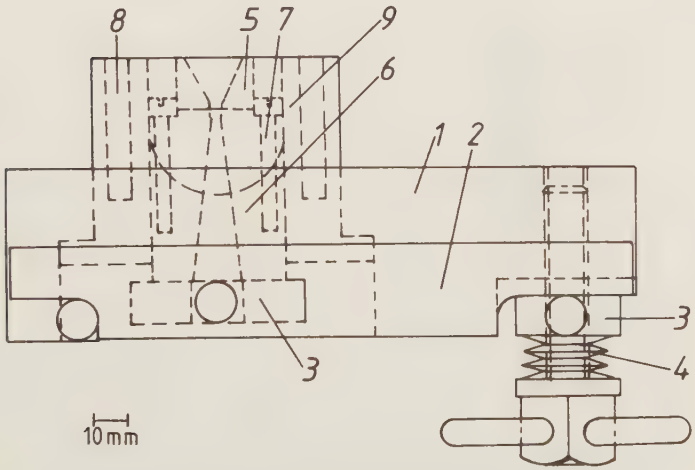


Abb. 5 : Längsschnitt durch die später benutzte, größere Diamant-Hochdruckzange

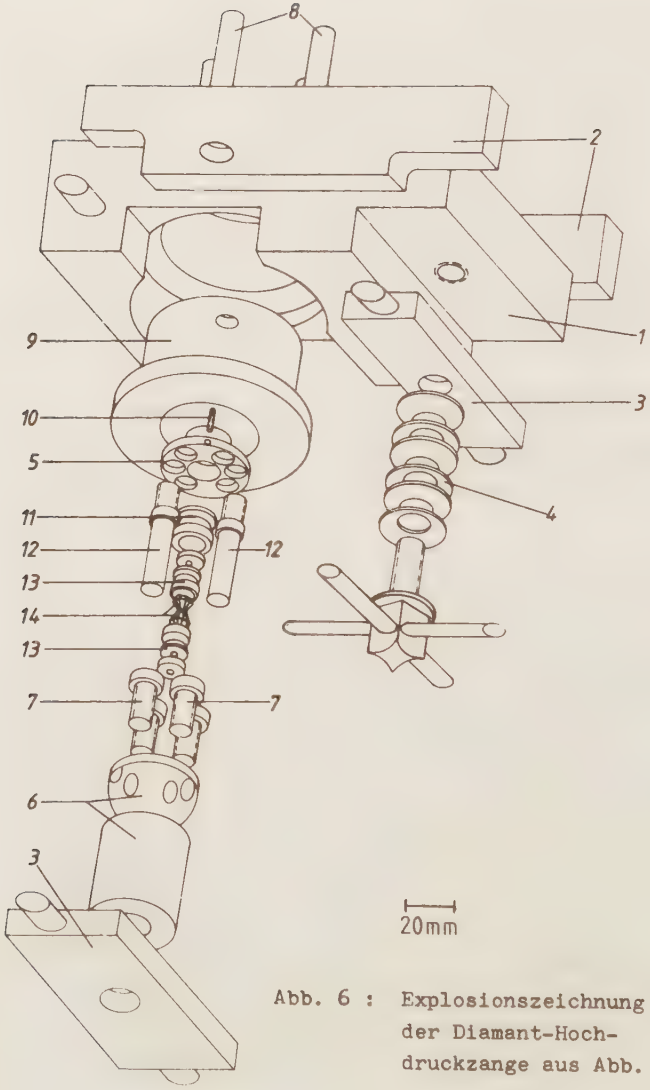


Abb. 6 : Explosionszeichnung der Diamant-Hochdruckzange aus Abb. 5

(Zur Bezeichnung der numerierten Teile in den Abbildungen siehe Seite 12 oder im Text). Die Fassung und Lagerung der beiden Diamanten wurden beibehalten. Die Justierung erfolgt aber nicht mehr durch drei, sondern durch jeweils vier Schrauben (7, 10), die wie zuvor, die horizontale Verschiebung des Diamanten im Oberstempel bzw. die Parallelstellung der Diamantoberflächen im Unterstempel bewirken. Insgesamt sind die Teile stärker dimensioniert, um auch bei der Justierung der Diamanten größere Kräfte aufwenden zu können. Die beiden Stempel werden durch zwei Stifte (12) aufeinander geführt.

Die Hauptaufgabe bei der Führung der Stempel übernehmen aber nicht mehr diese Stifte, sondern eine Art Gehäuse (9), in das die Stempel eingepaßt sind. Der Oberstempel verbleibt dabei immer in dem Gehäuse, welches wiederum in den Grundkörper (1) eingesetzt wird. Aus dem Grundkörper ragt das Gehäuse etwa 3 cm heraus, was eine direkte Manipulation am Probenraum auch während der Messung gestattet. So kann z.B. die Temperatur direkt an der Probe gemessen werden oder eine schnelle Temperaturänderung etwa durch Einblasen von Pressluft erfolgen. Außerdem ist es möglich, einen Kühlmantel um das Gehäuse herumzulegen, so daß die Probe effektiv gekühlt wird. Die Heizung der gesamten Diamant-Hoch-

druckzange erfolgt durch vier Heizpatronen (8) in der Seitenwandung des Gehäuses.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zur alten Diamant-Hochdruckzange besteht in der bei der neuen Zange gegebenen Möglichkeit, die Justierung der beiden Diamanten auch während der Messung, d.h., wenn schon eine Kraft auf den Diamanten steht, zu korrigieren. Dies wurde dadurch erreicht, daß alle für die Justierung nötigen Schrauben durch Bohrungen in der Seitenwandung oder im Boden des Gehäuses von außen zu erreichen sind.

Um die Diamant-Hochdruckzange herum sind verschiedene andere Beobachtungs- und Meßinstrumente aufgebaut. Diese werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.1.2. Beobachtungs- und Meßeinrichtungen

In Abbildung 7 ist eine Schemazeichnung der Gesamtapparatur wiedergegeben. Die Diamant-Hochdruckzange (6) ist in ein Polarisationsmikroskop (1) (Leitz Orthoplux II) eingebaut. Phasen und Phasenübergänge können so sowohl im Auf- als auch im Durchlicht direkt optisch durch die Diamanten hindurch beobachtet werden. Bei den

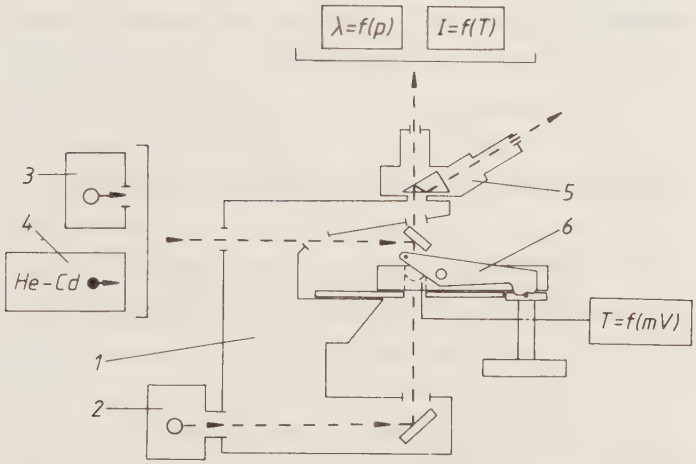


Abb. 7 : Schemazeichnung der Gesamtapparatur (1 Mikroskop; 2 Durchlichtbeleuchtung; 3 Auflichtbeleuchtung; 4 Helium-Cadmium Laser; 5 Binokulartubus; 6 Diamant-Hochdruckzange)

Messungen wurde hierfür fast immer eine 125 fache Vergrößerung gewählt. Im Binokulartubus des Mikroskopes (5) ist ein Lichtteiler (20/80) eingebaut. Dadurch kann die Probe optisch beobachtet und gleichzeitig die Intensitätsänderung des durch die Probe gehenden, polarisierten Lichtes mit Hilfe einer Photozelle gemessen werden. Die Photozelle befindet sich in einem selbstgefertigten Tubus, der auf das Mikroskop aufgesetzt ist. Bei einem Phasenübergang tritt normalerweise eine sprung-

hafte Änderung der Lichtintensität des durch die Probe gehenden, polarisierten Lichtes auf. Diese ruft in der Photozelle eine Änderung der Spannung (ungefähr 0.5 mV) hervor, die durch ein Digitalmultimeter (Keithley 160 B) verstärkt und auf einem Kassettenschreiber (Linseis Typ 2041) graphisch dargestellt wird.

Gleichzeitig wird die Temperatur, die mit Hilfe eines Chromel-Alumel Thermoelementes bestimmt wird, auf dem Schreiber mitgeschrieben.

Die Temperaturregelung der Diamant-Hochdruckzange erfolgt mit einem selbstgefertigten Programm- und Regelteil (Zentralwerkstatt Elektronik) , das Temperaturprogramme mit Heiz- bzw. Kühlraten von 0.001 bis 10 K min^{-1} ermöglicht. Bei den Experimenten lagen die verwendeten Heiz- bzw. Kühlraten meist im Bereich von 0.2 bis 2 K min^{-1} .

Das Mikroskop mit der Diamant-Hochdruckzange ist fest auf einer optischen Bank verschraubt. Darauf befindet sich neben dem Mikroskop noch ein Helium-Cadmium Laser (4) (Geotec OEM 1005) . Der Laser ist so auf zwei Laborboys montiert, daß er sowohl in der Höhe und Neigung als auch seitlich verstellbar ist. Der Laser dient als Lichtquelle zur Anregung der Rubin-Fluoreszenz,

über die der Druck in der Diamant-Hochdruckzange zunächst bestimmt werden sollte. Das angeregte Fluoreszenzlicht gelangt durch das Mikroskop über einen, an Stelle des Photozellentubus, aufgesetzten Adapter, mittels eines Lichtleiters (Volpi) auf einen Monochromator (Jarrel-Ash Typ Mark X) . Es wird dort von einem optischen Gitter, das in höherer Ordnung arbeitet (Echelle grating) , spektral zerlegt. Das von einem Photomultiplier (Hamamatsu R 955) verstärkte Licht wird von einem Picoamperemeter (Keithley 480) nochmals als Photostrom verstärkt und auf dem Kassettenschreiber mitgeschreiben. Um ein möglichst sauberes Signal zu erhalten, wird das Fluoreszenzlicht vor dem Eintritt in den Lichtleiter noch gefiltert (Schott RG 665) .

2.2. Experimentelle Einzelheiten

2.2.1. Justierung der Diamanten

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen muß jeweils die Justierung der Diamanten geprüft bzw. nachreguliert werden. Dazu drückt man die beiden Diamanten leicht gegeneinander und beobachtet unter dem Mikroskop, ob

an den Kontaktflächen der Diamanten Doppelbrechungen auftreten. Diese zeigen sich sehr deutlich durch das Erscheinen von Beugungslinien, die um so zahlreicher und enger zusammen liegen desto schiefer die beiden Kontaktflächen zueinander angeordnet sind. Durch Verstellen der Justierschrauben verändert man dann die Lage des in der Halbkugel gelagerten Diamanten so lange, bis nur noch möglichst wenige und breite Beugungslinien zu erkennen sind und somit die Kontaktflächen der Diamanten genau parallel übereinander liegen.

2.2.2. Dichtungsprobleme

Als nächstes wird die Probennahme vorbereitet. Dazu nimmt man ein Metallplättchen (Dicke 0.1 mm) und preßt die Probesubstanz in das Loch (Durchmesser 0.7 mm) in der Mitte des Plättchens. Anschließend wird das Plättchen unter dem Mikroskop zwischen den Kontaktflächen der beiden Diamanten zentriert.

Das Metallplättchen erfüllt mehrere Aufgaben. Zunächst verhindert es, daß bei Druckaufgabe die Substanz an den Seiten der Diamanten herausgequetscht wird. Es dichtet also den Probenraum ab, weswegen es im Englischen

als Dichtung (gasket) bezeichnet wird. In Abbildung 8 sind die Diamanten mit der Dichtung und dem Probenraum vergrößert dargestellt.

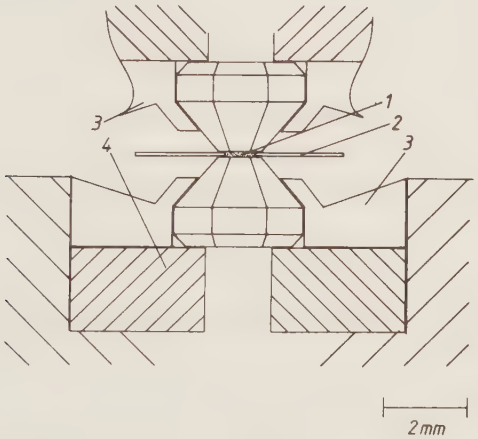


Abb. 8 : Vergrößerte Darstellung der Diamanten und der umgebenden Teile (1 Probenraum; 2 Dichtung; 3 Messingring; 4 17/4 Ph Druckplatte)

Die zweite Aufgabe der Dichtung besteht darin, eine hydrostatische Druckübertragung zu gewährleisten. Man kann sich leicht vorstellen, daß bei Verwendung der Diamant-Hochdruckzange ohne Dichtung ein großer Druckgradient vom Zentrum der Kontaktflächen zwischen den Diamanten zu den Seiten hin auftritt. Dies kann z.B. zu einem Druck von ungefähr 150 kbar im Zentrum der

Kontaktflächen führen, der zu den Seiten hin bis auf 1 bar absinkt (15). Da Flüssigkristalle relativ niedrigviskos sind, kann von einer hydrostatischen Druckverteilung in einem abgedichteten Probenraum ausgegangen werden. Dies um so mehr, da die Viskosität der Proben für einen gegebenen Druck bei den im Experiment erhöhten Temperaturen noch abnimmt.

Ein dritter Faktor, der bei der Auswahl der Dichtung eine wesentliche Rolle spielt, ist die Festlegung der Schichtdicke der Probe. Um nämlich gute flüssigkristalline Texturen beobachten zu können, dürfen die Dichtungen nicht zu dick sein, da sich sonst sehr leicht Paramorphien und nur wenig aussagekräftige Texturen ausbilden. Andererseits darf die verwendete Dichtung nicht zu dünn sein, da sich die Moleküle in den flüssigkristallinen Phasen sonst durch starke Oberflächeneffekte homeotrop oder homogen ausrichten und so ein isotropes Verhalten vortäuschen können.

Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit die Dicke der Dichtungen mit 0.1 mm gewählt. Bei dem verwendeten Material handelt es sich um einen hochfesten und zähen Federstahl (Teledyne Rodney Metals, Werkstoff Nr. 4310) , der sich als bester Kompromiß ergeben hat. Andere Dichtungen wurden aus Kupfer, Gold,

Aluminium und unterschiedlichen Stahlsorten gestanzt und geprüft, sie konnten jedoch in der Anwendung nicht befriedigen.

So ist es auch verständlich, daß Shashidhar et al. (42), die 1.0 mm dicke Aluminium-Dichtungen verwendeten, keine Texturbeobachtungen machen konnten und sich auf Transmissionsmessungen beschränken mußten. Die Aluminium-Dichtungen haben außerdem den Nachteil, sich nach einer Druckänderung noch lange zu verformen, so daß eine lange Zeitspanne bis zur Druckkonstanz im Probenraum vergeht. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Dichtungen war der Druck nach jeweils einer Stunde konstant.

Aus diesen Gründen blieb es dieser Arbeit vorbehalten, zum ersten Male Texturen von flüssig-kristallinen Phasen bei erhöhten Drücken in einer Diamant-Hochdruckzange beobachten zu können.

2.2.3. Druckbestimmung und -genauigkeit

Ein großes Problem stellt die experimentelle Druckbestimmung in der Diamant-Hochdruckzange dar. Forman et

al. (14) haben dazu die Verwendung der Fluoreszenzlinie des Rubin (λ = 6928 und 6942 Å) vorgeschlagen. Man regt einen im Probenraum befindlichen kleinen Rubinkristall mittels einer ultravioletten Lichtquelle (z.B. Helium-Cadmium Laser) zur Fluoreszenz an, die man dann mit Hilfe speziell hierzu ausgewählter optischer Gitter und Monochromatoren ausmißt. Da die Wellenlänge der Rubinfluorszenz druckabhängig ist ($d\lambda/dp$ = 0.36 Å/kbar) , kann aus der Verschiebung der Linie der Druck bestimmt werden. Allgemein hat sich dieses Verfahren wohl durchgesetzt, was durch die Verwendung der Rubin-Methode als sekundärer Druckstandard dokumentiert wird.

Leider konnte das Verfahren aber nicht, wie geplant, in der vorliegenden Arbeit angewendet werden. Bei der Fluoreszenzlinie handelt es sich nämlich um eine Doppelbande, die bei erhöhten Temperaturen ineinander läuft und somit nur schlecht auswertbar ist. Außerdem wird durch die Abhängigkeit der Fluoreszenzlinie auch von der Temperatur ($d\lambda/dT$ = 0.068 Å/K) der Druck- vom Temperatureffekt überlagert. Die größtmögliche Genauigkeit in der Druckbestimmung liegt unter diesen Umständen bei $\pm$ 500 bar und ergibt somit für den hier interessanten Druckbereich (bis zu 6 kbar) , speziell für die niedrigen Arbeitsdrücke, einen zu

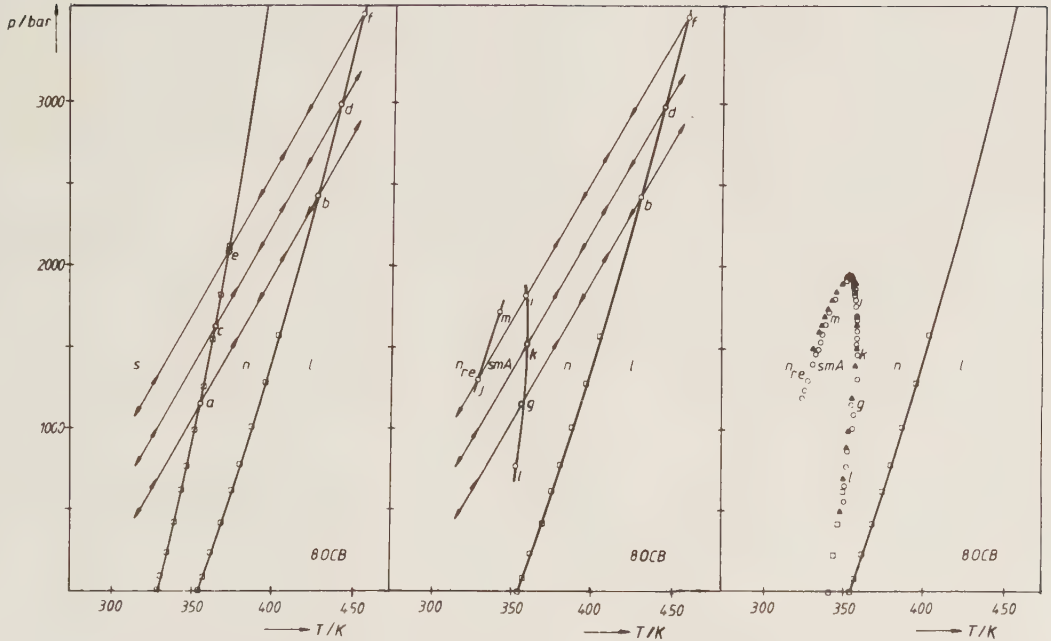


Abb. 9a-c : Darstellung des Verfahrens zur Druckbestimmung am Beispiel des 8OCB

großen Fehler.

Stattdessen wurde in den Experimenten eine indirekte Methode zur Druckbestimmung vorgezogen. Dabei wird der Druck zwischen zwei bekannten Umwandlungen inter- bzw. extrapoliert. Die hierzu nötigen Vergleichsdaten wurden mit Hilfe der am Lehrstuhl vorhandenen DTA-Anlage ermittelt. In Abbildung 9a-c ist dieses Verfahren am Beispiel des 4-Cyano-4'-octyloxybiphenyl (8OCB) dargestellt.

Geht man von den mit DTA gemessenen Phasenumwandlungslinien s/smA bzw. s/n und n/l aus, so ergeben sich beim Aufheizen Isochoren durch die Punkte a und b, c und d, oder e und f auf den entsprechenden Umwandlungskurven (Abbildung 9a) . In der Diamant-Hochdruckzange bewegt man sich nämlich bei einer Temperaturänderung und konstantem Druck nicht auf Isobaren, sondern, wie auch eine einfache thermodynamische Betrachtung zeigt, angenähert auf Isochoren. Beim Abkühlen erhält man dann wieder die Punkte b, d oder f auf der n/l Phasenumwandlungslinie. Durch das starke Unterkühlen der Kristallisationsumwandlung beobachtet man bei entsprechend tiefen Temperaturen nicht mehr die Punkte a, b oder c, sondern man findet die Punkte g, k oder i und j beim Übergang in den smA Phasenbereich (Abbildung

9b) . Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß man sich auf denselben Isochoren wie zuvor bewegt. In Abbildung 9c ist das vollständige, auf diese Weise gewonnene T-p Phasendiagramm dargestellt. Außerdem sind in die Abbildung Vergleichsmessungen, die von Shashidhar et al. (16) an derselben Probesubstanz mit einer anderen optischen Untersuchungsmethode gewonnen wurden, aufgenommen (Die Messungen von Shashidhar et al. (16) sind durch ▲ gekennzeichnet) .

Tab. 1 : Berechnung der Steigung der Isochoren für reines CBOOA aus den mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Drücken, die aus DTA-Daten ermittelt wurden (Alle Temperaturen sind in K, alle Drücke in bar angegeben, $\Delta p/\Delta T$ entsprechend in bar K^{-1})

$T_{s/n}$	$p_{s/n}$	$T_{n/l}$	$p_{n/l}$	$\Delta p/\Delta T$
366.5	762	448.6	1896	13.81
368.7	844	454.8	2105	14.65
369.4	870	456.5	2164	14.84
368.4	833	454.0	2077	14.53
367.7	806	452.0	2009	14.27
370.8	923	455.5	2129	14.24
372.0	968	459.0	2251	14.75
372.9	1003	459.3	2262	14.57
372.9	1003	460.0	2287	14.74
375.0	1083	461.3	2333	14.48
375.0	1083	463.5	2413	15.03

In Tabelle 1 sind als Beispiel die Steigungen ($\Delta p/\Delta T$ bar/K) mehrerer Isochoren für N-4-Cyanobenzyliden-4'-aminobenzonitril (CBOOA) angegeben. Aus diesen Daten ergibt sich für die Steigung der Isochoren ein Mittelwert von 14.54 bar K^{-1} mit einer Standardabweichung von 0.34 bar K^{-1} .

Im Rahmen dieser Abweichungen ist die Übereinstimmung der Messungen mit denen von Shashidhar et al. sehr gut (Vergleiche Abbildung 9c) . Es wird deshalb angenommen, daß der Druck auf $\pm$ 50 bar genau bestimmt werden kann.

2.2.4. Temperaturbestimmung und -genauigkeit

Wie auch bei der Druckbestimmung in der Diamant-Hochdruckzange besteht das Problem bei der Temperaturbestimmung darin, daß kein direkter Zugriff in den Probenraum möglich ist. Somit ist es auch nicht möglich, die Temperatur direkt in der Probe zu messen.

Es wurde deshalb versucht, die Temperatur im Probenraum durch die Messung der Temperatur in der Umgebung der Diamanten zu bestimmen. Dazu wurde jeweils ein

Chromel-Alumel Thermoelement durch eine Bohrung möglichst nahe an den Probenraum herangeführt und die Temperatur dort gemessen. Dabei tritt ein Temperaturgradient zwischen der Probe und der Meßstelle auf. Um diesen möglichst klein zu halten, wurde bei den Messungen nur mit sehr kleinen Heiz- und Kühlraten gearbeitet; so betrugen die Kühlraten zur Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen normalerweise maximal 1 K min^{-1}, in Ausnahmen auch 2 K min^{-1} .

Die verwendeten Thermoelemente wurden mit zwei Platin-Widerstandsthermometern verglichen, die von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeicht worden waren (Amtliches Zeichen: 32 PTB und 31 PTB 73, Geschäftsnummer PTB : 3.12-5510/73) . Die Abweichung der mit den Thermoelementen gemessenen Temperaturen (T_{Mess}) von den mit den Platin-Widerstandsthermometern festgelegten Eichtemperaturen (T_{Eich}) sind in Abbildung 10 dargestellt, die zugehörigen Tabellen 2 und 3 befinden sich im Anhang der Arbeit.

Die Genauigkeit der gemessenen Phasenumwandlungstemperaturen wird also vor allem durch die fehlende Möglichkeit einer direkten Messung der Temperatur in der Probe begrenzt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und der Eichkurven (Abbildung 10) sollte es

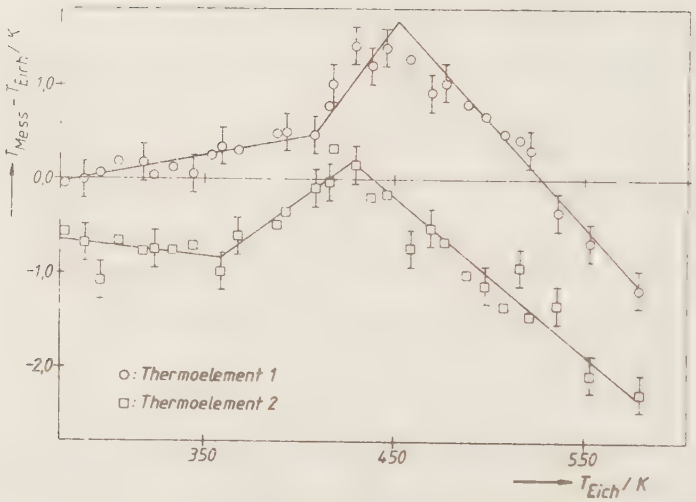


Abb. 10 : Abweichung der mit Thermoelement 1 und 2 gemessenen Temperaturen (T_{Mess}) von der Eichtemperatur (T_{Eich})

jedoch möglich sein, Temperaturen auf $\pm$ 1 K genau zu bestimmen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei allen folgenden Temperaturangaben, insbesondere in den Tabellen, korrigierte Werte angegeben sind.

3. REENTRANT PHÄNOMENE

Dieses und das folgende Kapitel beschäftigen sich mit den von Cladis (6) entdeckten reentrant Phänomenen. Das vorliegende Kapitel stellt zunächst dar, worum es sich bei diesem Phänomen überhaupt handelt, und gibt einen aktuellen Überblick über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet. In Kapitel 4. werden dann die im Rahmen dieser Arbeit zu diesem Thema durchgeführten Untersuchungen beschrieben und diskutiert.

Da in den beiden angesprochenen Kapiteln und in Kapitel 5. zum Teil Phasenübergänge erster und höherer Ordnung Gegenstand der Diskussion sind, wird versucht, im ersten Abschnitt dieses Kapitels eine kurze Einführung in diese Problematik zu geben.

3.1. Phasenumwandlungen erster und höherer Ordnung

Grundlage der Unterscheidung zwischen Phasenumwandlungen erster und höherer Ordnung sind im allgemeinen die Definitionen nach Ehrenfest (59). Ausgangspunkt dieser Kriterien ist die Änderung der Gibbs-Energie und der Entropie bei der Phasenumwandlung. Es soll nämlich für

verschiedene Phasenübergangsordnungen bei konstantem Druck gelten :

1. Ordnung : $\Delta G = 0$, $\Delta S \neq 0$

2. Ordnung : $\Delta G = 0$, $\Delta S = 0$, $d\Delta S/dT \neq 0$

und so weiter

(Hier bezeichnen : ΔG die Änderung der Gibbs-Energie, ΔS die Änderung der Entropie, $d\Delta S/dT$ die Ableitung von ΔS nach der Temperatur)

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung tritt also eine diskontinuierliche Änderung der Entropie und einiger mit ihr zusammenhängenden Größen, wie z.B. der Enthalpie und des Volumens, auf. Im Gegensatz dazu ändern sich diese Größen bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung kontinuierlich, während z.B. eine diskontinuierliche Änderung der Wärmekapazität und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auftritt.

Bei flüssig-kristallinen Phasenübergängen hat es sich gezeigt, daß insbesondere smC/smA und smA/n Phasenübergänge eine höhere Ordnung besitzen können. McMillan (60) und De Gennes (61) haben dies z.B. für den smA/n Phasenübergang theoretisch behandelt und eine Korrelation zwischen dem Verhältnis der smA/n und der n/l Phasenübergangstemperaturen gefunden. Ist nämlich dieses Verhältnis kleiner als ein von McMillan angegebener Grenz-

wert von 0.87 , so soll ein smA/n Phasenübergang höherer Ordnung vorliegen. Ist das Verhältnis hingegen größer als 0.87 , so soll der smA/n Phasenübergang erster Ordnung sein.

Inwieweit diese Definitionen in der Wirklichkeit erfüllt werden ist zweifelhaft. Für das Verständnis der im folgenden beschriebenen reentrant Phänomene mag dieser kurze Anriß einer sehr komplexen Problematik jedoch genügen.

3.2. Beschreibung des reentrant Phänomens

3.2.1. Entdeckung der reentrant Phasen bei Flüssigkristallen

Mit fallender Temperatur durchläuft man bei einer polymorphen flüssig-kristallinen Substanz die auftretenden Mesophasen in einer immer gleichen Reihenfolge (Siehe Fußnote Seite 4) . Die in der Temperatur tiefer liegenden Phasen weisen dabei, normalerweise, eine höhere Ordnungsstruktur als die temperaturbeständigeren Modifikationen auf. So ist, aus dem isotrop flüssigen Phasenbereich kommend, die nematische Phase zusätzlich

durch eine im zeitlichen Mittel parallele Orientierung der Moleküllängsachsen entlang einer Vorzugsrichtung ausgezeichnet. Die smektischen Phasen besitzen, als weitere Ordnungsparameter, Schichtstruktur und eine Feinordnung in den Schichten der höher geordneten smektischen Phasen. Mit dem kristallin festen Phasenbereich bildet sich schließlich die höchst geordnete Struktur, da hier die Moleküle Orientierungs- und Positionsfernordnung besitzen.

Cladis (6) hat jedoch gezeigt, daß diese Regel nicht immer eingehalten werden muß. Bei ihren Untersuchungen am binären System CBOOA/HBAB fand sie nämlich das in Abbildung 11 skizzierte T-x Phasendiagramm. Die Besonderheit dieses T-x Diagrammes liegt in den den gesamten smA Phasenbereich eingrenzenden Phasenübergangslinien. Beim Aufheizen erhält man deshalb bei einem Molenbruch x_1 die Phasensequenz s/smA/n/l . Bedingt durch das starke Unterkühlen (supercooling) des smA/s Phasenüberganges lautet die Sequenz mit fallender Temperatur bei gleichem x_1 jedoch l/n/smA/n/s . Beim Abkühlen erhält man also eine zweite nematische Phase. Es sei noch erwähnt, daß als Konsequenz dieses Verhaltens die Phasenübergänge s/smA und n/s monotrop, also nur beim Aufheizen oder beim Abkühlen auftreten; alle anderen Phasenübergänge hingegen enantiotrop

oder reversibel sind. Oberhalb der Konzentration x_M erhält man die "normale" Phasensequenz l/n/s beim Abkühlen, alle Phasenübergänge sind enantiotrop. Das

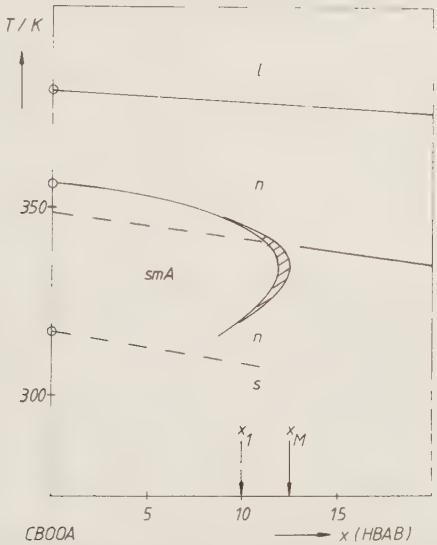


Abb. 11 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System CBOOA/HBAB nach Cladis (6)

Wiedereintreten in die nematische Phase wurde von Cladis (6) als reentrant nematisches Verhalten, und die beteiligte nematische Phase konsequent als reentrant nematische Phase (Im folgenden mit n_{re} abgekürzt) bezeichnet.

Über ein gleichartiges Verhalten wurde wenige Jahre später, ebenfalls von Cladis et al. (17), für reine Substanzen bei erhöhten Drücken berichtet. In Abbildung 12 ist ein solches T-p Phasendiagramm, wie

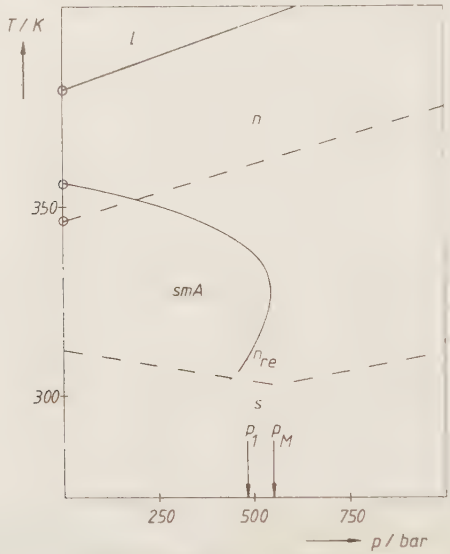


Abb. 12 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Druck für reines CB00A nach Cladis et al. (17)

man es z.B. für CB00A erhält, skizziert. Hier ersetzt jetzt der Druck den Molenbruch in Abbildung 11 als Parameter. Es bietet sich so ein völlig analoges Bild. Man erhält jetzt bei einem Druck p_1 auf Grund des beträchtlichen Unterkühlungseffektes der Kristallisationsumwand-

lung mit fallender Temperatur die Sequenz $l/n/smA/n_{re}/s$ mit einem reversiblen smA/n_{re} Phasenübergang. Außerdem ist die smA Phase wieder nur innerhalb eines zu höheren Drücken hin begrenzten Phasenbereiches existent und kann somit oberhalb eines maximalen Druckes p_M nicht mehr beobachtet werden. Allerdings kann der smA/n_{re} Phasenübergang nur bis etwa 400 bar herunter verfolgt werden, da bei tieferen Drücken vorzeitige Kristallisation stattfindet.

Das Auftreten der n_{re} Phase bei einem reinen Stoff, auch bei Normaldruck, konnte dann von Hardouin et al. (19) nachgewiesen werden. Beim 4-Octyloxybenzoyloxy-4'-cyanostilben (T_8) beobachteten diese Autoren bei 520 K den n/smA und bei 411 K den smA/n_{re} Phasenübergang, beide Phasenübergänge sind enantiotrop. Texturbeobachtungen am T_8 legten gleichzeitig die Vermutung nahe, daß es sich bei der zunächst mit V bezeichneten um eine zweite smA Phase handelt. Dies wurde wenig später verifiziert (18). Dadurch konnte gezeigt werden, daß das reentrant Phänomen nicht auf die nematische Phase beschränkt ist, sondern, wie z.B. hier bei smA, auch bei anderen Mesophasen vorkommt.

So überraschend diese Befunde auf den ersten Blick auch erscheinen, es bildet sich ja bei tiefer

Temperatur plötzlich wieder eine weniger geordnete Phasenstruktur aus, so sind sie doch auf den zweiten Blick nicht ganz so ungewöhnlich. Denn, obwohl das reentrant Phänomen für Flüssigkristalle bis zu seiner Entdeckung durch Cladis (6) unbekannt war, kannte man ein ähnliches Verhalten von mit magnetischen Verunreinigungen gedopten Halbleitern (20), oder auch vom Schmelzübergang des ^{3}He (21, 22), sowie bei kritischen Erscheinungen in fluiden Mischsystemen (70).*

---

*

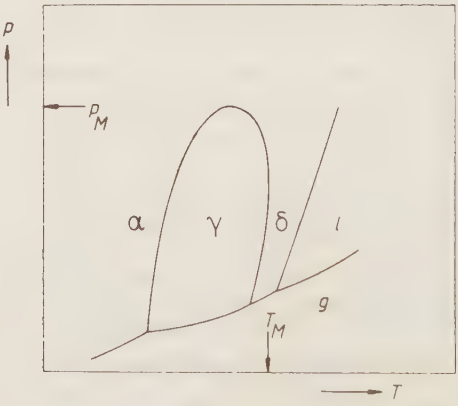


Abb. 13 : p-T Phasendiagramm von Eisen nach Jänecke (23). Es bietet sich ein analoges Bild zum reentrant Phänomen. Es zeigt sich der bis zu einem maximalen Druck auftretende Phasenbereich des γ-Eisen, das sich bei höherer Temperatur in δ-Eisen und bei tieferer in α-Eisen umwandelt. δ- und α-Eisen haben gleiche Struktur.

3.2.2. Einfluß des Molekülbaues auf das reentrant Verhalten

Nach den ersten Arbeiten von Cladis et al. beschäftigten sich sehr viele Arbeitsgruppen mit diesem neuen Gebiet der Flüssigkristallforschung. Dabei ging es zunächst um die Frage, bei welcher Art von Flüssigkristallen eine reentrant Phase zu erwarten ist und auf welche Besonderheiten des Molekülbaues dies zurückgeführt werden kann.

Um diese Fragestellung beantworten zu können, wurde zuerst eine große Anzahl von Flüssigkristallen mit reentrant Phasen synthetisiert und anschließend ihr Phasenverhalten meist mit Mischbarkeitsuntersuchungen analysiert. Einen Überblick über einen Großteil dieser Arbeiten geben die beiden Review Artikel von Sigaud et al. (24) und von Göbl-Wunsch et al. (25).

Es zeigte sich, daß die Existenz einer reentrant Phase an das Vorhandensein eines starken Dipols an einem Ende des Moleküles gebunden ist. Bis jetzt sind deshalb vorwiegend bei Flüssigkristallen mit einer CN-Gruppe als endständigem Dipol reentrant Phasen beobachtet worden. Die CN-Gruppe ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen (26, 27), immer direkt an einen Phenylring gebunden. Bei

Flüssigkristallen mit einer NO_2-Gruppe als Enddipol wurde das Vorhandensein einer reentrant Phase erst vor kurzem berichtet (28).

Allgemein scheint auch die Ladungsverteilung innerhalb des Moleküles eine wichtige Rolle zu spielen. Nimmt man z.B. ein Molekül der Gestalt

($\vec{X}$ und $\vec{Y}$ symbolisieren unterschiedliche Dipole) , so wird das Auftreten einer reentrant Phase begünstigt, wenn die negative Ladung am CN-Dipol und die positive an der anderen endständigen Gruppe des Moleküles stabilisiert wird. Deshalb sind endständige Alkoxyketten "besser" als Alkylketten.

Ist $\vec{X}$=COO , so kann für $\vec{Y}$ eine Reihe angegeben werden, die von rechts nach links zunehmend das Auftreten einer reentrant Phase begünstigt :

CH=CH N=N CH=N COO CH_2-CH_2 CH=CCN

Diese Reihenfolge besagt, daß man mit den links stehenden Gruppen Flüssigkristalle mit thermodynamisch stabilen, für die mittleren Molekülgruppen Flüssigkristalle mit metastabilen und für z.B. die CH=CCN-Gruppe nur

noch virtuelle reentrant Phasen gefunden hat.

Auch die Länge des konjugierten Molekülteiles scheint einen Einfluß auf das reentrant Verhalten auszuüben. Besteht dieser Teil des Moleküles nämlich aus zwei Phenylringen, so beobachtet man reentrant Phasen nur bei erhöhtem Druck (17). Enthält der mittlere Molekülteil hingegen drei Phenylringe, so ist die reentrant Phase unter Umständen schon bei Normaldruck stabil, wobei gleichzeitig alle Phasenübergänge zu höheren Temperaturen verschoben sind (18, 19).

3.2.3. Ungewöhnliche reentrant Phasen

Der Flüssigkristallgruppe in Halle gelang es, einige neue Flüssigkristalle mit reentrant Phasen zu synthetisieren, die nicht in den bis jetzt besprochenen Rahmen zu passen scheinen. An diesen Flüssigkristallen und ihren Mischungen beobachteten sie sogenannte reentrant Polymorphie; so wurden z.B. folgende "kuriose" Phasensequenzen identifiziert (29, 30, 31, 32) :

$$l/n/smA/smC/n_{re}$$
$$l/n/smA/n_{re}/smC$$
$$l/n/smA/smC/n_{re}/smC$$

$l/smA/n_{re}$
$l/smA/smC/n_{re}$
$l/smA/smC/n_{re}/smC$
$l/smA/n_{re}/smC$

Aus diesen Beobachtungen folgerte Sackmann (29) eine allgemeingültige Sequenz der Form :

l/n/smA/smC/smB/.../n'/smA'/smC'/smB'/.../s

Diese zunächst etwas spekulativ anmutende Sequenz würde jedoch alle im Zusammenhang mit dem reentrant Phänomen neu aufgetretenen Probleme systematisch erklären.

Im übrigen sei noch erwähnt, daß es vor kurzer Zeit gelungen ist, auch bei den den Flüssigkristallen zuzuordnenden diskotischen Mesophasen eine reentrant Phase zu identifizieren (33, 34).

3.3. Untersuchungen zur Erklärung des reentrant Phänomens

3.3.1. Physikalisch-chemische Untersuchungen an reentrant Phasen

Diesen zahlreichen chemischen Untersuchungen steht bis

heute nur eine relativ geringe Zahl an physikalischen Untersuchungen gegenüber. Letztere sind in soweit besonders interessant, da sie die Hintergründe für das Auftreten des reentrant Phänomens und die Struktur der reentrant Phasen aufklären könnten.

Besondere Bedeutung haben dabei thermodynamische Daten über die reentrant Phasen und Phasenübergänge. Außer einigen Aussagen über die Größenordnung der Umwandlungsenthalpien und -entropien (meist sehr klein oder gegen Null gehend; damit könnte es sich auch um Phasenübergänge höherer Ordnung handeln) gibt es jedoch nur die kalorimetrischen Wärmekapazitätsmessungen von Garland et al. (35) und Messungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Shashidhar et al. (36). Außerdem haben Cladis et al. (37) und Bouchet et al. (38) Dichtemessungen an reentrant Phasen durchgeführt.

3.3.2. Röntgenuntersuchungen an reentrant Phasen

Diese Dichtemessungen und zusätzliche Röntgenuntersuchungen (39, 40, 41, 42, 45) führten dann auch zu den ersten Strukturbeschreibungen und Analysen des reentrant Phänomens aus mikroskopischer Sicht.

Gray und Lydon (43) hatten, mittels Röntgenbeugung, festgestellt, daß Moleküle mit stark polaren Endgruppen in der smA Phase einen Schichtabstand (d) aufweisen, der größer als die Moleküllänge ist. Als Erklärung dafür schlugen sie eine Doppelschichtstruktur, wie sie z.B. in Abbildung 14 dargestellt ist, vor.

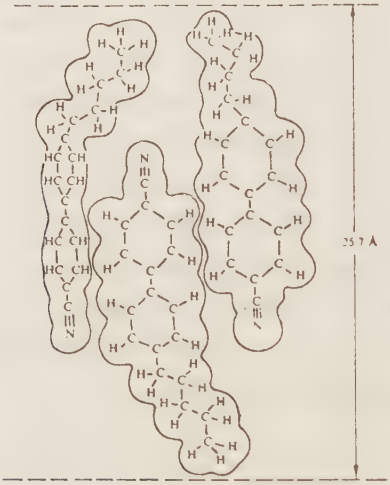


Abb. 14 : Molekülanordnung in einer von 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) Molekülpaaren gebildeten Doppelschichtstruktur nach Ratna (55)

Das Überlappen der Moleküle in den Schichten bewirkt eine günstigere Ladungsverteilung. Ob sich die Moleküle mit ihren aromatischen Kernen oder mit den aliphatischen Endketten gegenseitig aneinander lagern, konnte noch

nicht eindeutig geklärt werden (43, 44, 45, 46, 47). Es wird jedoch eine Überlappung der starken Enddipole und der aromatischen Molekülteile als Erklärung favorisiert.

Da für das Zustandekommen einer reentrant Phase ebenfalls ein sehr starker endständiger Dipol nötig ist, wurden von Cladis et al. (45) schon früh Doppelschichtstrukturen als eine Ursache für das reentrant Phänomen angesehen. Das konnte dann von verschiedenen Gruppen bestätigt werden.

Besonders eindrucksvoll demonstrieren dies die Arbeiten von Hardouin und Levelut (48) und von Engelen et al. (40). Zunächst hatten Engelen et al. bei ihren Röntgenbeugungsuntersuchungen an Mischungen der Stoffe 4-Octyloxybenzoyloxy-4'-pentylbenzol ($\bar{8}05$) und CB00A gefunden, daß die Schichtdicke in der smA Phase sehr stark von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. In Abbildung 15 ist im oberen Teil das T-x Phasendiagramm des $\bar{8}05$/CB00A Systems, wie es die Autoren mit fallender Temperatur erhalten haben, wiedergegeben. Im unteren Teil von Abbildung 15 ist die Variation der Schichtdicke mit dem Molenbruch entlang der gekreuzten Linie im T-x Diagramm dargestellt. Ausgehend von reinem $\bar{8}05$ nimmt die Schichtdicke zunächst linear proportional

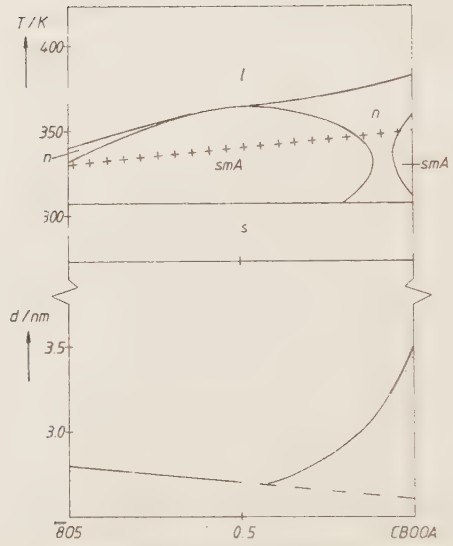


Abb. 15 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen und der Schichtdicke (d) vom Molenbruch für das binäre System 805/CBOOA nach Engelen et al. (40); die Schichtdicke wurde entlang der gekreuzten Linie im T-x Diagramm gemessen

zur CBOOA Konzentration ab. Extrapoliert man diese Gerade bis zum reinen CBOOA, so erhält man den Wert für die Monoschichtdicke. Doch schon bei etwa äquimolaren Mischungen steigt der Wert für die Schichtdicke stark an und erreicht für reines CBOOA einen Wert, der dem für das Modell der Doppelschicht entspricht.

Zu den gleichen Ergebnissen gelangten auch Hardouin und Levelut (48) für den reinen Stoff T_8. In Abbildung 16 erkennt man deutlich den Sprung von der Monoschicht-

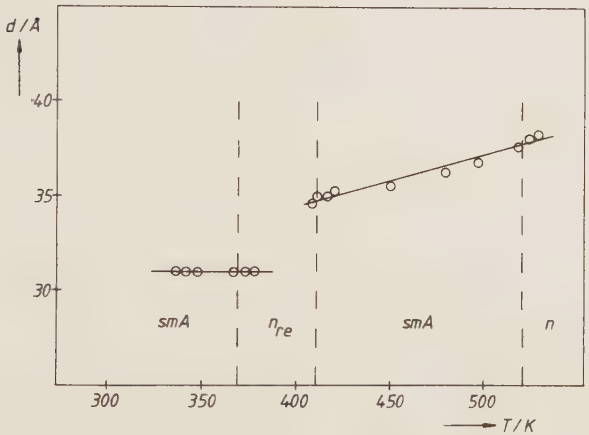


Abb. 16 : Abhängigkeit der Schichtdicke (d) von der Temperatur für reines T_8 nach Hardouin und Levelut (48)

dicke zur Dicke der Doppelschicht in der n_{re} Phase und den linearen Anstieg der Schichtdicke zu höheren Temperaturen. Interessant ist, daß auch innerhalb der beiden nematischen Phasen in der Nähe der Phasenübergänge eine Schichtdicke meßbar ist, die in der Hochtemperaturphase der Doppelschicht entspricht. In der n_{re} Phase müßte folglich eine Strukturänderung von der Mono- zur Doppelschicht stattfinden.

Wie von Prost (49) herausgestellt wurde, lassen sich Molekülpaare, die letztlich für die Ausbildung von Doppelschichten verantwortlich sind, schon in der isotrop flüssigen Phase in der Nähe des Phasenüberganges zur nematischen Phase nachweisen (39, 40, 48, 49). Die Anzahl der Molekülpaare vergrößert sich in der nematischen Hochtemperaturphase, wo ebenfalls eine für nematische Phasen unübliche Schichtstruktur nachgewiesen werden kann. Der Schichtabstand in der smA Phase entspricht dann ungefähr der 1.5 fachen Moleküllänge, was durch das Vorliegen von Doppelschichten erklärt werden könnte. Die Schichtdicke in der Doppelschicht zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit. Unterhalb des smA/n_{re} Phasenüberganges findet möglicherweise eine völlige Zerstörung der Doppelschichten statt, und der Schichtabstand müßte auf den Wert der einfachen Moleküllänge beim Übergang der n_{re} Phase in die Tieftemperaturmodifikation der smA Phase fallen, wie auch aus Abbildung 16 hervorgeht.

Damit scheint es zum einen bewiesen zu sein, daß die Strukturen der n und der smA Phasen bei hohen Temperaturen (Doppelschichten) verschieden von ihren Tieftemperaturmodifikationen, den reentrant Phasen, (Monoschichten) sind, und zum zweiten wird ein Hinweis auf die Wichtigkeit der Molekülpaarbildung gege-

ben.

Es muß allerdings gesagt werden, daß für eine unterschiedliche Struktur der nematischen Phasen bei hohen und tiefen Temperaturen keine weiteren experimentellen Hinweise vorliegen und somit diese Frage noch nicht endgültig abgeklärt erscheint.

3.3.3. Modelle für das reentrant Phänomen

Die zuletzt beschriebenen Ergebnisse veranlaßten wiederum Cladis (50) dazu, eine Modellvorstellung zu entwickeln, die, von der Tatsache der Molekülpaarbildung ausgehend, das Wiedereintreten in die nematische Phase zu erklären versucht. Der zweite Ausgangspunkt dieser Hypothese ist die Temperaturabhängigkeit des n/smA Phasenüberganges von der Polarität der beteiligten Moleküle. Je polarer nämlich die Moleküle sind, desto höher liegt die Temperatur des n/smA Phasenüberganges.

Stellt man sich nun zwei stark polare Moleküle vor, so haben diese eigentlich eine hohe n/smA Phasenumwandlungstemperatur. Lagern sich die Moleküle jedoch so aneinander, daß ihre Dipole sich gegenseitig kompensieren, so resultiert daraus ein weniger polares Mole-

külpaar. Die n/smA Übergangstemperatur sollte entsprechend tiefer liegen. Zwangsläufig ergibt sich eine Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur n/smA von der Zahl der Molekülpaare; je mehr Molekülpaare vorhanden sind, desto tiefer liegt die Phasenumwandlungstemperatur. Nimmt man weiterhin an, daß eine kritische Anzahl an Molekülpaaren existiert, bei der die smA Phase nicht mehr stabil ist, so erfolgt der Wiedereintritt in die nematische Phase. Als Ursache dafür könnte die drastische Schwächung der Dipol-Dipol Wechselwirkungskräfte angesehen werden, d.h., die Paarbildung zerstört die für den Aufbau der smA Phase notwendigen Wechselwirkungskräfte.

3.3.4. Messungen der Dielektrizitätskonstanten an reentrant Phasen

Ein weiteres Kriterium für die Paarbildungshypothese sollte auch die dielektrische Anisotropie ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$) in den verschiedenen betroffenen flüssig-kristallinen Phasenbereichen liefern. Maier und Meier (51) haben eine theoretische Behandlung dieses Problemes für Flüssigkristalle gegeben. Sie gingen dabei von der Onsager-Theorie (52), unter Anwendung der

Maier-Saupe-Theorie (53), aus. Madhusudana und Chandrasekhar (54) konnten jedoch zeigen, daß für stark polare Flüssigkristalle - wie sie ja auch für die hier betrachteten reentrant Phasen notwendig sind - die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn eine große Rolle spielt. Von Maier und Meier wurde diese Art der Wechselwirkung durch die Benutzung der Mean-Field-Näherung vernachlässigt. Die Hauptaussage der Theorie von Madhusudana und Chandrasekhar ist das Vorliegen von antiparallelen Molekülanordnungen, wodurch die Hauptdieletrizitätskonstante ($\bar{\varepsilon} = \frac{1}{3}(\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})$) durch gegenseitige Dipolkompensation unter den extrapolierten Wert für die isotrop flüssige Phase (54) sinkt. Dies ist exemplarisch im oberen Teil von Abbildung 17 für reines 8OCB dargestellt (55).

Das Vorliegen von antiparallelen Molekülanordnungen ist aber auch charakteristisch für Doppelschichtstrukturen, und so sollte der Wert für die Hauptdielektrizitätskonstante in der nematischen und der smA Phase immer tiefer als der Wert für die isotrop flüssige Phase liegen. Dies wurde z.B. auch von Ratna et al. (56) mit ihren Messungen am 4-Cyanophenyl-3'-methyl-4(4'-dodecylbenzoyloxy)benzoate (12CPMBB) bestätigt (Abbildung 17 unterer Teil) . Außerdem fällt bei der Betrachtung dieser Abbildung auf, daß der Wert für

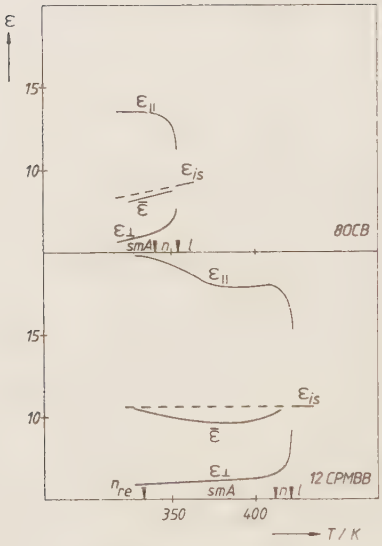


Abb. 17 : Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (ε) von der Temperatur für reines 8OCB nach Ratna (55) und für reines 12CPMBB nach Ratna et al. (56)

die Hauptdielektrizitätskonstante ein Minimum durchläuft und in der Nähe des smA/n_{re} Überganges fast wieder den extrapolierten Wert der isotrop flüssigen Phase erreicht. Vermutlich gibt es also einen niedrigsten Wert für die dielektrische Anisotropie, d.h., eine größtmögliche Anzahl von Molekülpaaren, die im smA Phasenbereich liegt. Erniedrigt man die Temperatur weiter, so verringert sich die Zahl der antiparallelen

Paare wieder, die Hauptdielektrizitätskonstante sollte zunehmen, bis die smA Phase nicht mehr stabil ist und man wieder in den n_{re} Phasenbereich überwechselt. Es könnte also wieder eine kritische Zahl an Molekülpaaren existieren, wie sie auch von Cladis (50) angenommen wurde.

3.3.5. Hochdruckmessungen an reentrant Phasen

Faßt man im Rahmen der Paarbildungshypothese den Druck als einen die Molekülanordnung beeinflussenden Parameter auf, so sollte Druckerhöhung eine Zunahme an Paarbildungen bewirken. Oberhalb einer gewissen maximalen Temperatur (T_M) sollte die n/smA Phasenübergangstemperatur deshalb abnehmen bis ein kritischer Druck (p_M) überschritten wird, und man wieder in den nematischen Phasenbereich gelangt.

An reinen Stoffen konnten Cladis et al. (17, 45) schon wenig später ein solches Verhalten feststellen. Bei diesen Messungen zeigte sich aber auch, daß der maximale Druck (p_M) , bei dem die smA Phase noch stabil war, von der Vorbehandlung der Probe und von Verunreinigungen abhängig war. Daraus ergab sich sofort die Fragestellung, inwieweit Fremdstoffe das Phasen- und

reentrant Verhalten bei erhöhten Drücken beeinflussen. Um diese Frage zu beantworten, wurden eine Reihe von Zweikomponentensystemen untersucht.

Grundsätzlich beobachtete man dabei zwei unterschiedliche Verhaltensweisen. Entweder trat eine starke

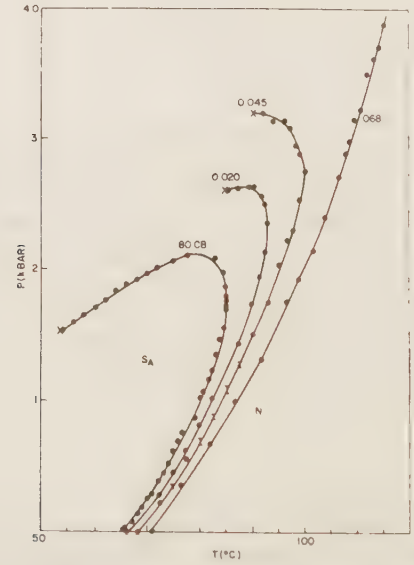


Abb. 18 : Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA vom Molenbruch für das binäre System 80CB/408 aus Cladis (57) (Es wurde eine andere Phasenbezeichnung verwendet : N entspricht n und S_A entspricht smA in der vorliegenden Arbeit)

Stabilisierung der smA Phase ein, und p_M wurde zu immer höheren Drücken verschoben (57), oder die smA Phase wurde durch das Zumischen der zweiten flüssig-kristallinen Komponente destabilisiert, so daß p_M so lange erniedrigt wurde, bis keine smA Phase mehr beobachtet werden konnte (17, 45, 58).

In Abbildung 18 und 19 ist jeweils ein typisches Beispiel für dieses Verhalten angegeben. Es handelt

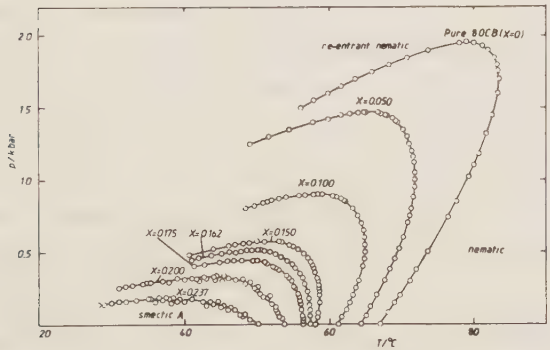


Abb. 19 : Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA vom Molenbruch für das binäre System 80CB/60CB aus Shashidhar et al. (58)

sich in Abbildung 18 um die von Cladis (57) vermessene Mischung aus den beiden Flüssigkristallen 80CB und

4-Butoxybenzyliden-4'-octylanilin (408) und in Abbildung 19 um Mischungen der Stoffe 80CB und 4-Cyano-4'-hexyloxybiphenyl (60CB) , die von verschiedenen Autoren untersucht wurden (50, 58). Wichtig ist es festzuhalten, daß in allen untersuchten Systemen jeweils nur eine der beiden reinen Komponenten eine reentrant Phase aufweist, nämlich das 80CB, die andere hingegen nicht.

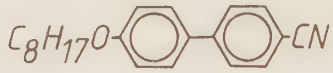
Eine Erklärung der Abhängigkeit von p_M vom Druck und von der Zusammensetzung der Mischung wurde wieder mit Hilfe der Paarbildungshypothese gegeben. Allgemein folgerte Cladis (50) aus den vorliegenden Untersuchungen, daß die smA Phase einer Doppelschichten bildenden Substanz durch die Zugabe einer unpolaren mesogenen Komponente stabilisiert wird. p_M würde sich folglich erhöhen, bis kein kritischer Druck mehr beobachtet werden könnte und keine reentrant Phase mehr aufträte. Bewirkt würde dies durch die Zerstörung der Doppelschichtstruktur. Der Zusatz des unpolaren Flüssigkristalles sollte also insgesamt die auftretenden polaren Wechselwirkungskräfte erhöhen. Im Falle des 80CB/408 Systems bestätigten Röntgenuntersuchungen, daß durch die Zugabe eines 408 Moleküles ein 80CB Molekülpaar auseinandergerissen wird (57).

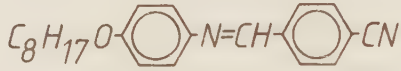
Wird hingegen die Doppelschichtstruktur durch den Zusatz eines weiteren polaren Flüssigkristalles gestärkt, so erniedrigt sich p_M infolge der geringeren Polarität der Mischung. Die Übergangstemperatur der n/smA Phasenumwandlung sollte abnehmen, und die nematische gegenüber der smA Phase favorisiert werden. Im Endeffekt sollte der smA Phasenbereich vollständig verschwinden, wie es ja auch für das binäre System 8OCB/6OCB der Fall ist.

Wie schon oben erwähnt, wurde bei allen bisherigen Untersuchungen immer nur der Fall betrachtet, wo eine reine Komponente, bei der das reentrant Phänomen beobachtet wurde, mit einer zweiten, die keine reentrant Phase aufweist, gemischt wird. Offen blieb nach diesen Untersuchungen die Frage, ob und wie sich reentrant Phasen zweier verschiedener Flüssigkristalle gegenseitig beeinflussen. Dies sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit geklärt werden. Das nächste Kapitel beschreibt deshalb die an reentrant Phasen durchgeführten Experimente und diskutiert die Ergebnisse.

4. UNTERSUCHUNGEN AN EINEM BINÄREN SYSTEM MIT ZWEI REENTRANT NEMATISCHEN KOMPONENTEN : 8OCB/CBOOA

Die beiden für die Untersuchungen des gegenseitigen Einflusses zweier reentrant Phasen aufeinander gewählten Substanzen sind die aus der Literatur bekannten Stoffe 8OCB und CBOOA. Ihre Strukturformeln sind hier noch einmal gesondert angegeben :

8OCB 

CBOOA 

Diese beiden Flüssigkristalle boten sich aus verschiedenen Gründen für die Untersuchungen an. Erstens sind beide Substanzen im Handel erhältlich, und so entfallen langwierige Syntheseprobleme. Zum zweiten existieren schon eine ganze Reihe früherer Messungen, die für die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen experimentellen Daten, zumindest für die reinen Stoffe, Vergleichsdaten anbieten. Dies ermöglicht dann auch eine gezielte Aussage über die Genauigkeit der eigenen experimentellen Ergebnisse (Vergleiche auch Abschnitt

2.2.3.) und ist als gewichtigster Faktor für die Auswahl der Substanzen anzusehen. Außerdem sind beide flüssig-kristallinen Stoffe relativ stabil gegen physikalische und chemische Angriffe, wodurch die Anzahl der benötigten Proben und der Substanzmengen sehr gering war (etwa 5 mg pro Probe) .

Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß den hier untersuchten Flüssigkristallen eine große industrielle Bedeutung bei der Herstellung von displays zukommt, wodurch die Substanzen besonders interessant erscheinen.

4.1. Beobachtungen und Meßergebnisse für das binäre System 80CB/CB00A

In Abbildung 20 ist zunächst das T-x Phasendiagramm des Systems 80CB/CB00A bei Normaldruck dargestellt (59) (In das Diagramm sind nur die beim Abkühlen beobachteten Phasenübergänge aufgenommen) . Man erkennt, daß beide reinen Substanzen bei Normaldruck keine n_{re} Phase haben, da jeweils eine vorzeitige Kristallisation stattfindet. Etwa äquimolare Mischungen weisen das reentrant Phänomen hingegen schon bei Normaldruck auf.

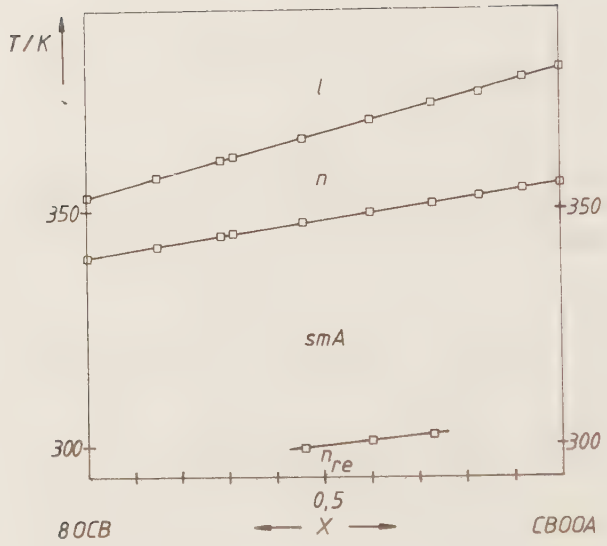


Abb. 20 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA bei Normaldruck nach Shashidhar (62) (Es sind nur die beim Abkühlen beobachteten Phasenübergänge in das Diagramm aufgenommen worden)

Der genaue Verlauf der smA/n_{re} Phasenumwandlung konnte wegen des experimentell beschränkten Temperaturbereiches des verwendeten Mettler Heiztisches nicht angegeben werden. Es bleibt aber festzuhalten, daß die n_{re} Phase durch Zugabe von CBOOA zu 8OCB oder umgekehrt erst in den stabilen Zustandsbereich verschoben wird.

Die Hochdruckmessungen wurden mit der Diamant-Hochdruckzange durchgeführt. Jede Mischung wurde anhand von 20-50 Messungen an mehreren Proben untersucht. Die verwendeten Heiz- bzw. Kühlraten lagen zwischen 0.2 und 2 K min^{-1} . Die beteiligten flüssig-kristallinen Phasen wurden durch die direkte optische Beobachtung der auftretenden Texturbilder identifiziert und die Phasenumwandlungstemperaturen mit Hilfe der Änderung der Lichtintensität des durch die Probe gehenden polarisierten Lichtes bei der Phasenumwandlung festgelegt (Zu Einzelheiten siehe Kapitel 2.) .

Abbildung 21a-c zeigt einige der beobachteten Texturbilder. Es handelt sich um den n/smA Phasenübergang einer Mischung mit x(CBOOA)=0.833 bei 256 K und 700 bar. Die Texturbilder wurden während eines Abkühlvorganges aufgenommen, die Kühlrate betrug 0.1 K min^{-1} . Man erkennt zunächst die sogenannte Marbled und Schlieren-Textur der nematischen Phase (Abbildung 21a) . Unter dem Mikroskop kann die nematische Phase auch durch ein typisches Flimmern, das durch Fluktuationen der Moleküle um ihre Vorzugsrichtung hervorgerufen wird, identifiziert werden. Bei Beginn des Phasenüberganges bilden sich die für einen n/smA Phasenübergang typischen Domain-Texturen aus (Abbildung 21b) , die später in die Ellipsen-, Fan- und Kreuz-Formen der smA Phase

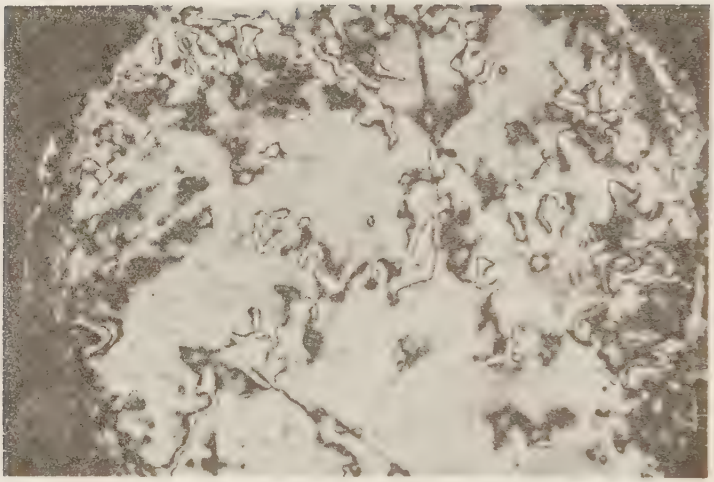


Abb. 21a : Marbled- und Schlieren-Textur der nematischen Phase

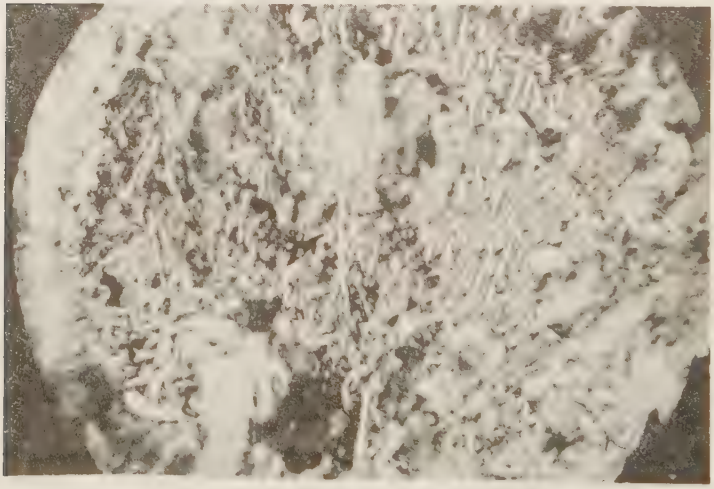


Abb. 21b : Domain-Textur beim Phasenübergang n/smA

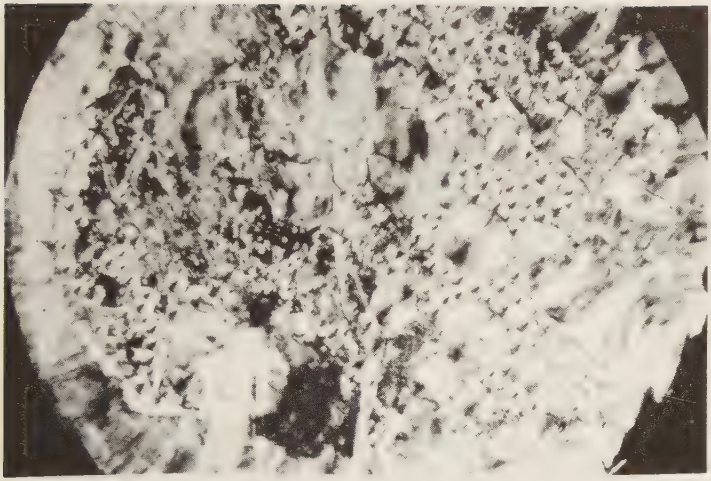


Abb. 21c : Ellipsen-, Fan- und Kreuz-Texturen der smA Phase

Abb. 21a-c : Bilder der beim n/smA Phasenübergang beobachteten Texturen beim binären System 80CB/CB00A; x(CB00A)=0.833 , T=256 K und p=700 bar; gekreuzte Polarisatoren, 100 fache Vergrößerung

übergehen. Die schwarzen Flecken in den Bildern werden durch homeotrope oder homogene Ausrichtungen der Moleküle in diesen Bereichen hervorgerufen und täuschen ein isotropes Verhalten vor. In umgekehrter Reihenfolge wurden die gleichen Texturen beim smA/n_{re} Phasenübergang erhalten, doch waren die Bilder nicht so prägnant, so daß sie an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden

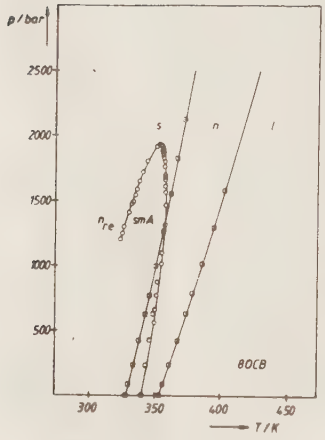


Abb. 22a

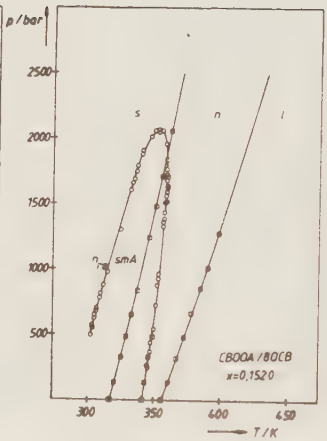


Abb. 22b

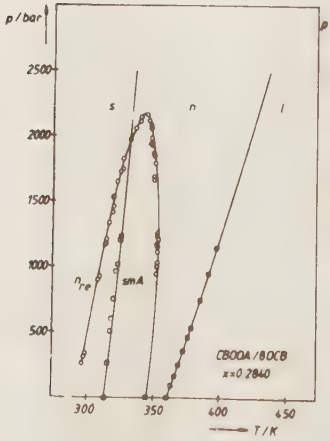


Abb. 22c

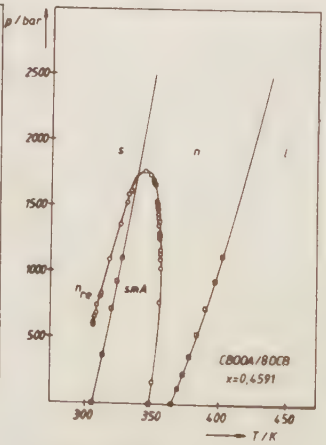


Abb. 22d

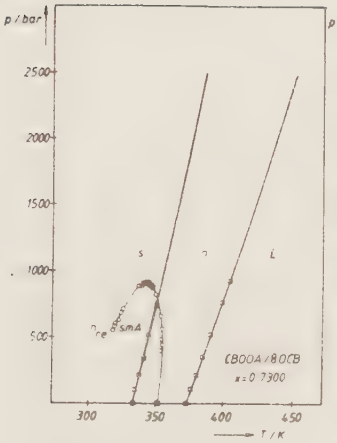


Abb. 22e

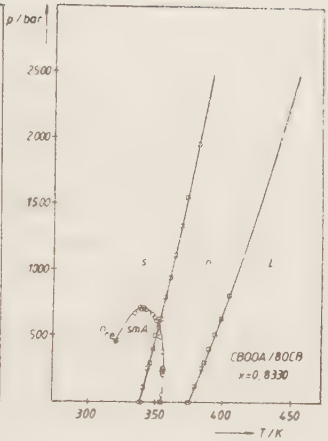


Abb. 22f

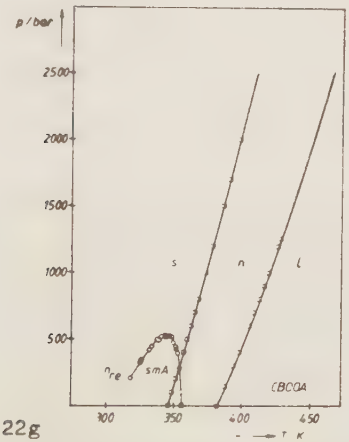


Abb. 22g

Abb. 22a-g : p-T Phasendiagramme für reines 8OCB und reines CBOOA und ihre Mischungen (Die Kreise kennzeichnen mit der Diamant-Hochdruckzange gemessene Punkte, die Vierecke stammen aus DTA-Messungen; angegeben ist jeweils der Molenbruch an CBOOA)

sollen.

Die aus den Hochdruckmessungen direkt gewonnenen p-T Phasendiagramme der beiden reinen Stoffe und ihrer Mischungen sind in Abbildung 22a-g wiedergegeben. In diesen Phasendiagrammen sind sowohl die s/smA bzw. s/n Phasenumwandlungen, die mit Hilfe der DTA-Anlage ermittelt wurden, als auch die mit der Diamant-Hochdruckzange beobachteten n/smA und smA/n_{re} Phasenübergänge aufgenommen. Letztere können erst durch das starke Unterkühlen der Kristallisationsumwandlung beobachtet werden. Die p-T Daten zu diesen Abbildungen sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Dort befinden sich außerdem noch einmal vergrößerte Wiedergaben der p-T Phasendiagramme aus Abbildung 22a-g.

Im folgenden konzentrieren wir uns nur auf die mit der Diamant-Hochdruckzange beobachteten Phasenübergänge, die in Abbildung 23 nochmals in einem p-T Phasendiagramm zusammengefaßt sind. Es ergibt sich folgendes Bild. Geht man von reinem 8OCB aus, der maximale Druck bei dem die smA Phase noch stabil ist (p_M) liegt hier bei etwa 1.9 kbar, so bewirkt das Zumischen von CBOOA zunächst eine Stabilisierung der smA Phase. p_M steigt bis auf einen Druck von ungefähr 2.2 kbar bei x(CBOOA)=0.3 an. Für größere Molenbrüche an CBOOA sinkt

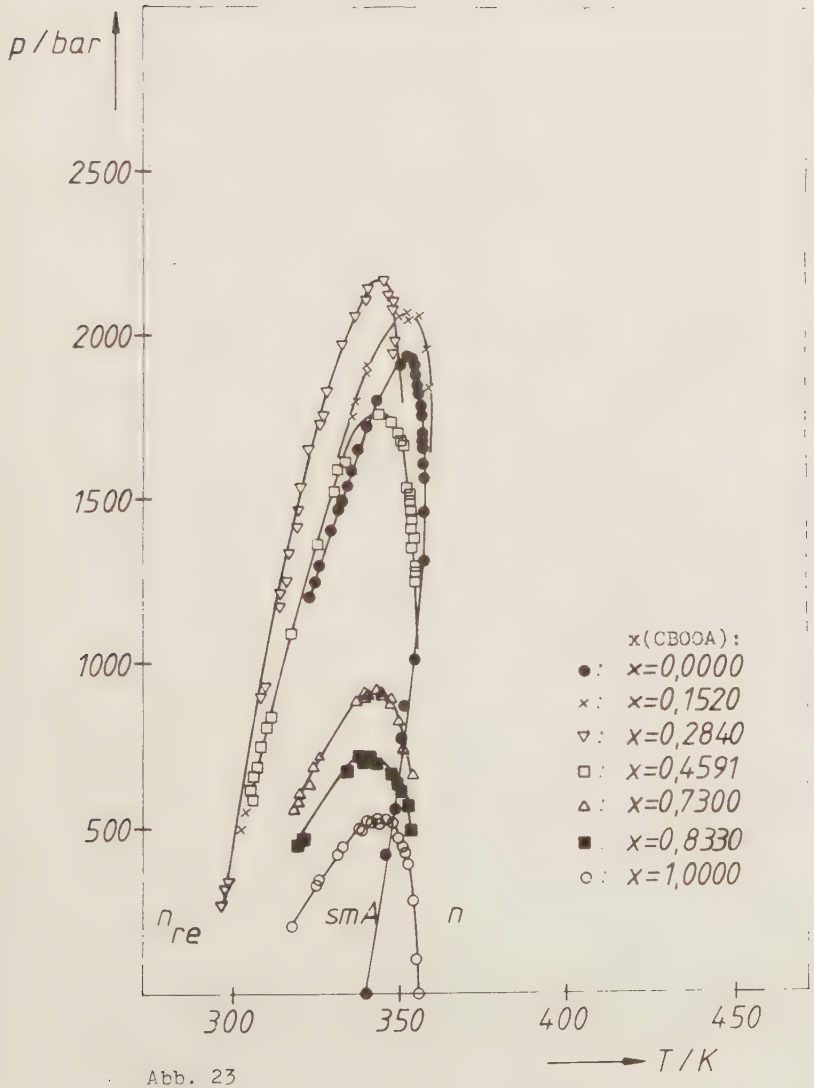

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
300
350
400
450
T / K
x(CBOOA):
●: x=0,0000
×: x=0,1520
▽: x=0,2840
□: x=0,4591
△: x=0,7300
■: x=0,8330
○: x=1,0000
n re
smA
n

Abb. 23

Text zu Abb. 23 auf Seite 71 :
Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA bzw. smA/n_{re} vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA

p_M wieder, bis schließlich der Wert für reines CBOOA erreicht wird (p_M = 0.5 kbar) . Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die für die reinen Stoffe gefundenen p_M Werte gut mit den von Cladis et al. (17) und mit denen von Shashidhar (16) festgestellten übereinstimmen.

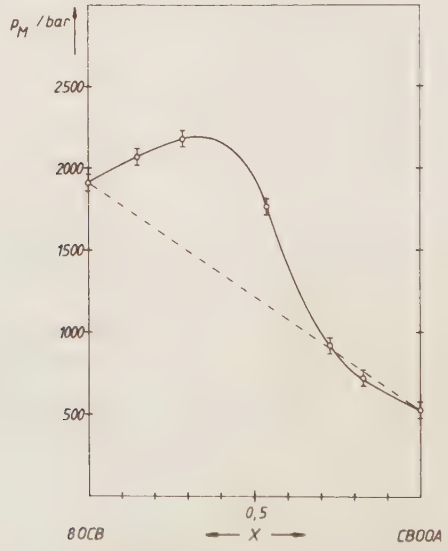


Abb. 24 : Abhängigkeit von p_M vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA

Abbildung 24 zeigt die Variation von p_M in Abhängigkeit vom Molenbruch. Deutlich erkennt man den nichtlinearen Verlauf der p_M=f(x) Kurve. Bei x(CB00A)=0.3 läuft p_M durch ein Maximum und bei x(CB00A)=0.8 sinkt p_M unter die lineare Verbindungslinie zwischen dem p_M-Wert des reinen 80CB und des reinen CB00A. Letzteres liegt aber im Bereich des experimentellen Fehlers.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind einigermaßen ungewöhnlich, da man bisher nur eine mehr oder weniger lineare Abhängigkeit von p_M vom Molenbruch einer zweiten Komponente gefunden hatte. Es sei jedoch noch einmal klargestellt, daß in den bisherigen Untersuchungen die zweite Komponente keine eigenen reentrant Phasen aufgewiesen hatte, hier hingegen beide reinen Komponenten ein reentrant nematisches Verhalten bei erhöhten Drücken zeigen.

Auf die maximale Temperatur (T_M) , bei der die smA Phase noch beobachtet werden kann, hat das Zumischen von CB00A zu 80CB bzw. umgekehrt nur wenig Einfluß. Zwar nimmt T_M von reinem 80CB ausgehend leicht ab, wie aus Tabelle 11 zu entnehmen ist, doch sind die Effekte wenig ausgeprägt. Erklärt werden könnte dieses Verhalten vielleicht mit den nur geringen chemischen Unterschieden der beiden reinen Stoffe.

Tab. 11 : Abhängigkeit von T_M und dem zugehörigen Druck $p(T_M)$ vom Molenbruch an CB00A in Mischungen mit 80CB

x(CB00A)	T_M/K	$p(T_M)$/bar
0.000	358	1600
0.152	359	1650
0.284	355	1200
0.4591	356	1100
0.730	355	500
0.833	355	200
1.000	356	100

Aus Tabelle 11 geht jedoch auch eine deutliche Änderung des zu T_M gehörigen Druckes $p(T_M)$ in Abhängigkeit vom Molenbruch hervor. Auch wenn sie Genauigkeit dieser Druckangaben mit $\pm$ 200 bar relativ gering ist, kann doch festgestellt werden, daß der Druck empfindlicher als die Temperatur auf Konzentrationsänderungen reagiert. Darin ist wohl auch wieder die Analogie zwischen Druck- und Konzentrationseinfluß zu sehen (6, 17) (Vergleiche auch Kapitel 3. , insbesondere Abschnitt 3.2.1.) . In der folgenden Diskussion beschränken wir uns deshalb auf die Konzentrationsabhängigkeit von p_M.

4.2. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Geht man vom reinen 8OCB aus, so steigt, wie schon gezeigt, p_M zunächst an. Unter Anwendung der Paarbildungshypothese von Cladis (50) heißt das, daß die Molekülpaarbildung beim 8OCB durch die Zugabe von CBOOA Molekülen gestört wird, und damit Übergangstemperatur und -druck der n/smA Phasenumwandlung steigen. Bei einem Molenbruch von ungefähr x=0.3 an CBOOA sollten sich jedoch neue Molekülpaare bilden und die Doppelschichtstruktur wieder gestärkt werden. Dadurch würden Übergangstemperatur und -druck der n/smA Phasenumwandlung wieder fallen, wie dies die Experimente auch ergeben haben.

Eine etwas spekulative Erklärung für dieses Verhalten böte sich in der Annahme, daß sich aus der durch 8OCB Molekülpaare aufgebauten Doppelschichtstruktur eine neue Doppelschicht mit 8OCB-CBOOA Molekülpaaren bildet.

Unterstützt wird diese Annahme durch die DTA-Untersuchungen von Shashidhar, Kleinhans und Schneider (58, 63, 64) . Diese Autoren konnten nämlich zeigen, daß beim binären System 6OCB/8OCB ein diskontinuierlicher Sprung in der dT/dp gegen x Kurve für die n/1 Phasen-

umwandlung auftritt. Als Erklärung dieses Phänomens wurden von den Autoren unterschiedliche Ordnungsstrukturen bzw. Strukturänderungen in der nematischen Phase diskutiert. Solche Effekte könnten z.B. auch durch den oben angenommenen Umbau der Doppelschichtstruktur hervorgerufen werden.

Für das binäre System 8OCB/CBOOA finden die oben genannten Autoren zwei diskontinuierliche Sprünge der dT/dp gegen x Kurve für die n/l Phasenumwandlung (Abbildung 25) und zwar bei etwa gleichen Molenbrüchen

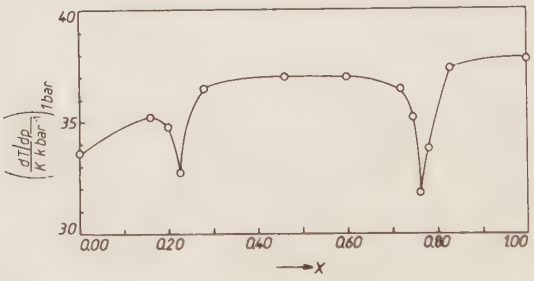


Abb. 25 : Abhängigkeit der Steigung der n/l Phasenübergänge vom Molenbruch bei 1 bar für das binäre System 8OCB/CBOOA nach Kleinhans et al. (64) (Aufgetragen ist der Molenbruch an CBOOA)

an CBOOA, wie bei den in der vorliegenden Arbeit beobachteten Extremwerten von p_M in Abhängigkeit vom Molen-

bruch (Vergleiche Abbildung 24) .

Um diese Frage jedoch endgültig zu klären, sind weitere Untersuchungen, insbesondere Röntgenstrukturuntersuchungen, notwendig, die mit den hier vorhandenen Mitteln nicht durchgeführt werden können.

4.3. Thermodynamische Beschreibung des binären Systems 8OCB/CBOOA

4.3.1. Anpassung des p-T Phasenverhaltens des binären Systems 8OCB/CBOOA an eine Ellipsengleichung

Als nächstes wurde versucht, das Phasenverhalten des flüssig-kristallinen Zweikomponentensystems 8OCB/CBOOA mit der Systematik der Thermodynamik zu erklären. Ansatzpunkte für eine solche Behandlung liefern z.B. die Arbeiten von Clark (65) und von Klug und Whalley (66, 67). Diese Autoren nahmen eine Taylor-Entwicklung der Gibbs-Energie als Ausgangspunkt ihrer Überlegungen :

$$(1) \qquad \Delta G = \Delta G_o + \frac{1}{m!n!} \sum_m \sum_n \alpha_{mn} (T-T_o)^m (p-p_o)^n$$

Bricht man diese Entwicklung nach den Gliedern zweiter Ordnung ab, so erhält man :

$$(2) \quad \Delta G = \Delta G_o + \alpha_{10}(T-T_o) + \alpha_{01}(p-p_o) + \alpha_{11}(T-T_o)(p-p_o) + \tfrac{1}{2}\alpha_{20}(T-T_o)^2 + \tfrac{1}{2}\alpha_{02}(p-p_o)^2$$

mit

$$(3) \quad \alpha_{10} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

$$(4) \quad \alpha_{01} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$(5) \quad \alpha_{11} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T\, \partial p}\right) = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p = \Delta(\alpha_p V)$$

$$(6) \quad \alpha_{20} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta C_p}{T}$$

$$(7) \quad \alpha_{02} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_T = -\Delta(\kappa_T V)$$

Für den Phasenübergang gilt $\Delta G=0$, und man erhält eine Ellipsengleichung. Unter der Voraussetzung, daß eine Phasenumwandlung erster Ordnung vorliegt, gilt die Clausius-Clapeyron-Gleichung mit den in Abbildung 26 angegebenen Bedingungen für die verschiedenen Kurvenabschnitte.

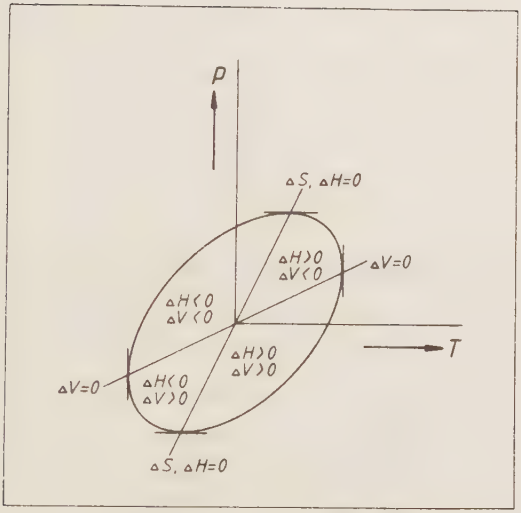


Abb. 26 : Darstellung eines "elliptischen Phasenüberganges" nach (65, 66, 67) (Die in der Abbildung angegebenen thermodynamischen Bedingungen haben nur für einen Phasenübergang erster Ordnung Gültigkeit)

Die senkrechten Tangenten an die Ellipse kennzeichnen unter der gleichen Voraussetzung die Punkte mit $\Delta V=0$ und entsprechend gilt für die waagerechten Tangenten $\Delta S=0$ bzw. $\Delta H=0$. Die beiden Geraden, die diese Punkte jeweils miteinander verbinden, werden dann ebenfalls durch die Bedingungen $\Delta V=0$ und $\Delta S=0$ bzw. $\Delta H=0$ beschrieben. Im Ellipsenzentrum (p_o, T_o) gilt dann

(8) $\alpha_{10} = \alpha_{01} = 0$

und Gleichung 2 vereinfacht sich zu :

(9) $$\Delta G = \Delta G_o + \alpha_{11} (T-T_o) (p-p_o) + \frac{1}{2}\alpha_{20}(T-T_o)^2 + \frac{1}{2}\alpha_{02}(p-p_o)^2$$

Mit dieser Gleichung wurden von den oben genannten Autoren p-T Kurven verschiedener Flüssigkristalle und flüssig-kristalliner Mischungen mit reentrant Phasen angepaßt. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die experimentell bestimmten Phasenumwandlungskurven mit Hilfe von Gleichung 9 anzupassen. Die Ergebnisse dieser Computerrechnungen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Der Vorteil der hier kurz diskutierten Beschreibung der reentrant Phasenumwandlungen liegt in der Tatsache, daß bei Messung nur eines weiteren thermodynamischen Parameters (z.B. ΔG_o) alle anderen thermodynamischen Größen aus Gleichung 9 bzw. Tabelle 12 berechnet werden können.

Ein Nachteil dieser Beschreibung ist die Schwierigkeit, genügend Meßpunkte für eine befriedigende Ellipsenanpassung angeben zu können, da das Ellipsenzentrum oft bei negativen Drücken liegt und somit nur ein klei-

x(CB00A)	p_o / bar	T_o / K	α_{20}/α_{00} / K^{-2}	α_{02}/α_{00} / $kbar^{-2}$	α_{11}/α_{00} / $K^{-1}\,kbar^{-1}$
0.000	64	320	$-4.56\ 10^{-3}$	-1.952	$7.85\ 10^{-2}$
0.152	1	313	$-3.22\ 10^{-3}$	-1.866	$6.56\ 10^{-2}$
0.284	-10	318	$-3.24\ 10^{-3}$	-0.982	$4.07\ 10^{-2}$
0.4591	-100	323	$-2.76\ 10^{-3}$	-0.876	$2.80\ 10^{-2}$
0.730	-700	334	$-3.12\ 10^{-3}$	-0.738	$5.68\ 10^{-3}$
0.833	-900	338	$-2.86\ 10^{-3}$	-0.748	$-2.85\ 10^{-3}$
1.000	-1000	340	$-2.36\ 10^{-3}$	-0.866	$-3.43\ 10^{-3}$

Tab. 12 : Parameter der Ellipsenanpassung nach Gleichung 9 für die n/smA bzw. smA/n_{re} Phasenübergänge für das binäre System 80CB/CB00A ($\alpha_{00}=\Delta G_o$)

ner Teil der Ellipse experimentell zugänglich ist. Zum anderen stellt sich die Frage, ob es überhaupt genügt, wenn die Reihenentwicklung in Gleichung 1 nach Gliedern zweiter Ordnung abgebrochen wird. Dies wird z.B. von Billard (68) verneint.

4.3.2. Anwendung der Mischphasenthermodynamik auf das reentrant Verhalten des binären Systems 8OCB/CBOOA

Als nächstes wurde versucht, eine thermodynamische Beschreibung des hier beobachteten reentrant Verhaltens auf Grundlage der Mischphasenthermodynamik durchzuführen. Betrachtet man die p-T Phasendiagramme von 8OCB und CBOOA und ihren Mischungen näher, so erinnert das Verhalten dieses binären Systems stark an die bei Flüssig-Flüssig-Entmischungen auftretenden Phänomene.

In Abbildung 27 und 28 sind die aus den p-T Phasendiagrammen (Abbildung 22a-g) gewonnenen p-x und T-x Phasendiagramme wiedergegeben. Deutlich sind die durch Maxima und Minima laufenden **T-x Phasengrenzen** und das Entstehen eines geschlossenen smA Phasenbereiches im T-x Diagramm für p=2000 bar zu erkennen. Beson-

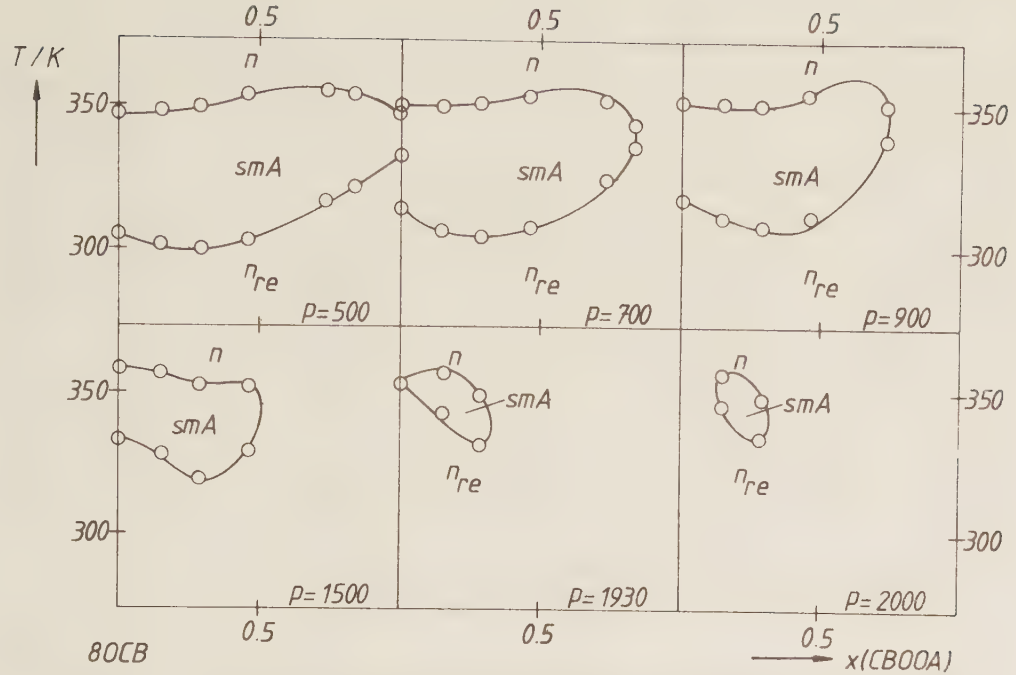


Abb. 28 : Isobare T-x Phasendiagramme für das binäre System 80CB/CB00A
(Die Werte wurden aus Abbildung 22a-g interpoliert)

ders letzteres weist auf die Analogie mit einer geschlossenen Mischungslücke, wie sie z.B. auch beim

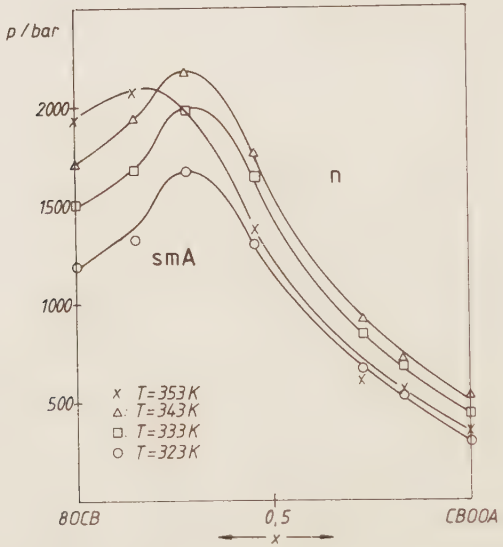


Abb. 27 : Isotherme p-x Phasendiagramme für das binäre System 8OCB/CBOOA (Die Werte wurden aus Abbildung 22a-g extrapoliert)

System Nikotin/Wasser auftritt, hin.

Wendet man folglich die Systematik der Mischphasenthermodynamik auf das in dieser Arbeit beobachtete reentrant nematische Verhalten an, so muß man von den Koexistenzgleichungen für Phasengleichgewichte ausgehen (69, 70) :

$$(10) \quad \left(x'' \left(S_1' - S_1''\right) + (1-x'') \left(S_2' - S_2''\right) \right) dT$$

$$- \left(x'' \left(V_1' - V_1''\right) + (1-x'') \left(V_2' - V_2''\right) \right) dp$$

$$= \frac{x''-x'}{1-x'} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)'_{T,p} dx'$$

und

$$(11) \quad \left(x' \left(S_1' - S_1''\right) + (1-x') \left(S_2' - S_2''\right) \right) dT$$

$$- \left(x' \left(V_1' - V_1''\right) + (1-x') \left(V_2' - V_2''\right) \right) dp$$

$$= \frac{x''-x'}{1-x'} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)''_{T,p} dx''$$

Für die bei den Messungen erhaltenen Isoplethen bei jeweils vorgegebenen, konstanten Konzentrationen (d.h. x'=const bzw. dx'=0 oder x"=const bzw. dx"=0) ergibt sich :

$$(12) \quad \left(x'' \left(S_1' - S_1''\right) + (1-x'') \left(S_2' - S_2''\right) \right) dT$$

$$- \left(x'' \left(V_1' - V_1''\right) + (1-x'') \left(V_2' - V_2''\right) \right) dp = 0$$

oder

$$(13) \quad \left(x' \left(S_1' - S_1''\right) + (1-x') \left(S_2' - S_2''\right) \right) dT$$

$$- \left(x' \left(V_1' - V_1''\right) + (1-x') \left(V_2' - V_2''\right) \right) dp = 0$$

Für die Maxima und Minima der T-x bzw. p-x Phasendiagramme muß auf Grund der Gibbs-Konowalowschen Sätze

$$(14) \quad x' = x'' = 0$$

gelten. Es würde sich also um eine Analogie zu einem Azeotrop handeln. Die Koexistenzgleichungen vereinfachen sich dann wegen

(15) $x''-x' = 0$

zu

(16) $$\frac{dp_x}{dT_x} = \frac{x\,(S_1'-S_1'') + (1-x)\,(S_2'-S_2'')}{x\,(V_1'-V_1'') + (1-x)\,(V_2'-V_2'')}$$

Und man erhält eine der Clausius-Clapeyron-Gleichung analoge Formulierung :

(17) $$\frac{dp_x}{dT_x} = \frac{S_m'-S_m''}{V_m'-V_m''} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

bzw.

(18) $$\frac{dp_x}{dT_x} = \frac{H_m'-H_m''}{T_x\,(V_m'-V_m'')} = \frac{\Delta H_m}{T_x\,\Delta V_m}$$

In Abbildung 29 ist die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Maxima und Minima der isobaren T-x und der isothermen p-x Phasendiagramme, wie sie sich aus Abbildung 27 und 28 ergibt, dargestellt. Man erhält eine parabelförmige Kurve, deren linker Ast den Minima und deren rechter Ast den Maxima der T-x Isobaren in Abbildung 28 entspricht. Diese Art der Darstellung hat den Vorteil, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Phasenübergangsdruckes und der -temperatur aus der

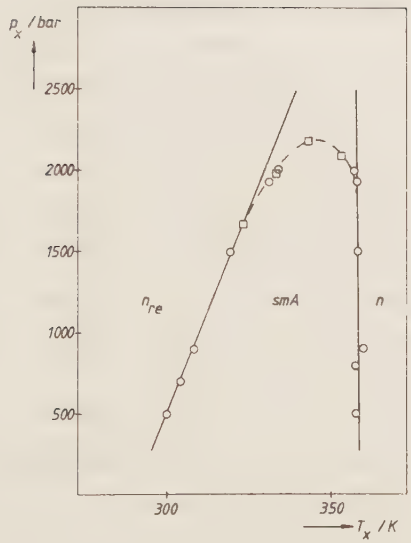


Abb. 29 : Druck- und Temperaturabhängigkeit der Maxima und Minima der isobaren T-x und der isothermen p-x Phasendiagramme für das binäre System 8OCB/CBOOA (Die Werte wurden aus Abbildung 27 und 28 interpoliert)

Betrachtung herausfallen. Interessant ist weiterhin, daß am Maximum der Kurve ΔS_m bzw. ΔH_m und für den rechten Ast der Kurve ΔV_m beim Phasenübergang gegen Null gehen sollten. In Tabelle 13 im Anhang der Arbeit sind die in Abbildung 29 eingezeichneten Punkte zusammengestellt.

Um die Kurve in Abbildung 29 geschlossen beschreiben zu können, wurde die Annahme gemacht, daß sowohl die Volumenänderung (ΔV) als auch die Enthalpieänderung (ΔH) bei der Phasenumwandlung keine Druckabhängigkeit aufweisen. Ist weiterhin Gleichung 17 bzw. 18 auf den Fall des **reentrant nematischen Verhaltens** anwendbar, so bleibt die Frage, mit welcher Temperaturabhängigkeit in ΔS bzw. ΔH und ΔV das beobachtete p_x-T_x Verhalten beschrieben werden kann. Es wurden mehrere Fälle unterschieden.

Eine **gute Korrelation zwischen den Meßdaten und** dem hier betrachteten Modell ergab sich aber nur für den Ansatz :

$$(19) \qquad \Delta H = f(T) = \Delta H^{o} + \Delta c_p \, (T_x - T^{o})$$

und

$$(20) \qquad \Delta V = f(T) = \Delta V^{o} + (V'\alpha' - V''\alpha'') \, (T_x - T^{o})$$

(Hier bezeichnet α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten)

Für Gleichung 18 ergibt sich mit diesem Ansatz :

$$(21) \qquad \frac{dp_x}{dT_x} = \frac{\Delta H^{o} + \Delta C_p \, (T_x - T^{o})}{T_x \, (\Delta V^{o} + (V'\alpha' - V''\alpha'') \, (T_x - T^{o}))}$$

Durch Integration erhält man daraus :

$$(22) \qquad p_x - p^o = \frac{\Delta H^o - \Delta C_p\, T^o}{\Delta V^o - (V'\alpha' - V''\alpha'')\, T^o} \ln \frac{T_x}{T^o}$$

$$+ \left(\frac{\Delta C_p}{V'\alpha' - V''\alpha''} - \frac{\Delta H^o - \Delta C_p\, T^o}{\Delta V^o - (V'\alpha' - V''\alpha'')\, T^o} \right)$$

$$* \ln \left((T_x - T^o) \frac{V'\alpha' - V''\alpha''}{\Delta V^o} + 1 \right)$$

Diese zunächst kompliziert aussehende Gleichung vereinfacht sich durch Einsetzen von Gleichung 20 zu :

$$(23) \qquad p_x - p^o = \frac{\Delta H^o - \Delta C_p\, T^o}{\Delta V^o - (V'\alpha' - V''\alpha'')\, T^o} \ln \frac{T_x}{T^o}$$

$$+ \left(\frac{\Delta C_p}{V'\alpha' - V''\alpha''} - \frac{\Delta H^o - \Delta C_p\, T^o}{\Delta V^o - (V'\alpha' - V''\alpha'')\, T^o} \right)$$

$$* \ln \frac{\Delta V}{\Delta V^o}$$

Gelang es für die zuvor ausprobierten Ansätze nicht, den steilen Abfall des rechten Kurvenastes in Abbildung 29 zu erklären, so sollte dies jetzt mit Gleichung 22 bzw. 23 möglich sein. Im letzten logarithmischen Glied dieser beiden Gleichungen steckt nämlich das Verhältnis $\Delta V/\Delta V^o$, d.h., wenn ΔV gegen Null geht (Vergleiche Sei-

te 87) , läuft der Logarithmus ins negativ Unendliche und p_x fällt steil ab. Dies ergaben auch die Computerrechnungen, die als p-T Phasendiagramm in Abbildung 30

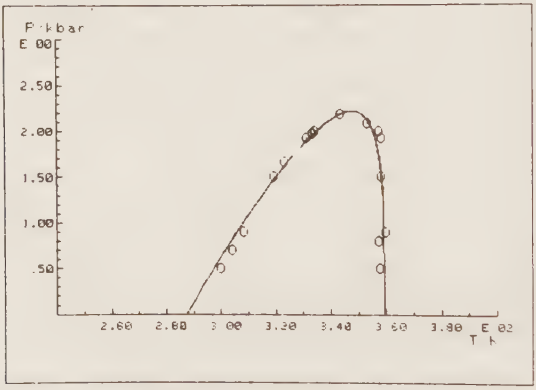


Abb. 30 : Computeranpassung der p_x-T_x Darstellung aus Abbildung 29 nach Gleichung 22 (Die Punkte kennzeichnen die aus Abbildung 27 und 28 **inter**polierten Werte, die durchgezogene Linie die Computeranpassung)

dargestellt sind. Man erkennt die gute Übereinstimmung zwischen der Computerrechnung (Durchgezogene Linie) und den experimentellen Werten (Eingezeichnete Punkte) . Als numerische Ergebnisse erhält man außerdem Werte für die Verhältnisse der thermodynamischen Größen :

$$(V'\alpha'-V''\alpha'') \;/\; \Delta V^{o} = -5.8\ 10^{-2}\ K^{-1}$$

$$\Delta C_p \;/\; \Delta V^{o} = -1.17 \qquad K^{-1}\ kbar$$

$$\Delta H^o / \Delta V^o = -7.69\ 10^2 \text{ kbar}$$

Obwohl die Ergebnisse durch die Anpassung sehr befriedigend wiedergegeben werden, muß man doch berücksichtigen, daß wieder verschiedene Näherungen in das Modell eingegangen sind. Als gröbste Näherung muß wohl wieder die Annahme einer Phasenumwandlung erster Ordnung angesehen werden. Speziell bei dem in dieser Arbeit betrachteten binären System 8OCB/CBOOA handelt es sich wohl eher um einen Phasenübergang höherer Ordnung. Dies begrenzt auch die Gültigkeit der benutzten Beziehungen aus der Mischphasenthermodynamik.

Ein Vorteil der hier angewendeten Systematik liegt zweifellos in der Überprüfbarkeit der Ergebnisse. Bei Messung nur eines weiteren thermodynamischen Parameters z.B. ΔV^o ist es nämlich möglich, wie im vorangegangenen Abschnitt, alle anderen thermodynamischen Größen zu berechnen und mit anderen Messungen zu vergleichen. Dies muß dann auch bis zu einer endgültigen Bewertung des hier neu vorgeschlagenen Modelles abgewartet werden.

5. SMEKTISCH A / SMEKTISCH A PHASENUMWANDLUNGEN

Die bekanntesten und, neben der nematischen, am häufigsten untersuchten flüssig-kristallinen Phasen sind die smektischen Hochtemperaturmodifikationen smA und smC (Vergleiche Abschnitt 1.1.) . Insbesondere die Struktur der smA Phase und die smA/n Phasenumwandlung galten, sowohl experimentell als auch theoretisch, als hinreichend beschrieben. Infolge der Entdeckung des reentrant Phänomens bei Flüssigkristallen mußten diese Erkenntnisse jedoch einer erneuten Überprüfung unterzogen werden.

5.1. Entdeckung der smA/smA Phasenumwandlungen

Wie schon in Abschnitt 3.2.1. beschrieben, ist das reentrant Phänomen nicht auf die nematische Phase beschränkt, sondern es wurde schon frühzeitig auch für die smA Phase nachgewiesen. Dadurch wurde ebenfalls ein Hinweis darauf gegeben, daß mindestens zwei mikroskopisch unterschiedliche smA Strukturen existieren sollten. Bei dem von Hardouin et al. (18) beschriebenen Flüssigkristall T_8 sind diese beiden smA Phasen durch das Gebiet der n_{re} Phase voneinander getrennt. Doch sollte es

auch möglich sein, direkt smA/smA Phasenumwandlungen zu beobachten.

Dies gelang Sigaud et al. (71) erstmals an Mischungen der beiden Stoffe TBBA und 4-Pentylphenyl-4(4-cyanobenzoyloxy)-benzoat (DB5) . In Abbildung 31 ist das T-x Phasendiagramm dieses Zweikomponentensystems

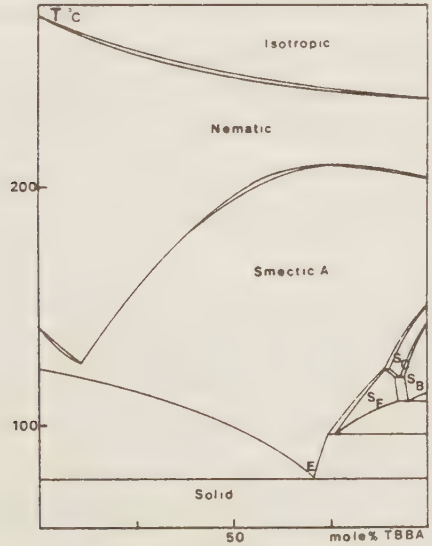


Abb. 31 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System DB5/TBBA nach Sigaud et al. (71)

bei Normaldruck, wie es in Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop gefunden wurde, dargestellt. Es

existiert ein ungewöhnliches Minimum auf der smA/n Phasenumwandlungslinie bei einem Molenbruch von ungefähr x(TBBA)=0.12 . Um näheren Aufschluß über die Ursache für das Minimum zu erhalten, führten die Autoren zusätzliche Untersuchungen mit einem Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) durch.

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Form eines weiteren T-x Phasendiagrammes

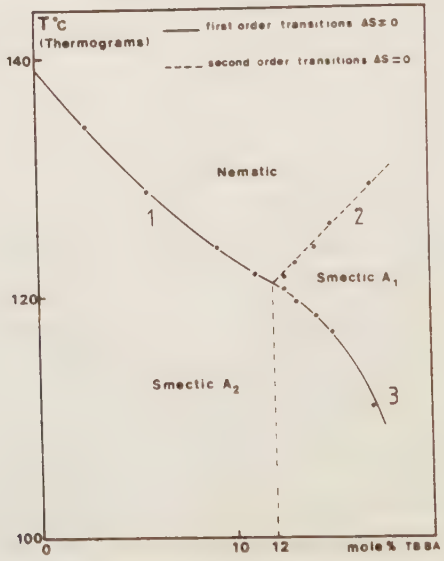


Abb. 32 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System DB5/TBBA nach Sigaud et al. (71) (Zusätzliches Detail zu Abbildung 31)

dargestellt. Es handelt sich um einen detaillierten Ausschnitt aus Abbildung 31. Kalorimetrisch wurde also eine zusätzliche Phasenumwandlung (Kurvenast 3) festgestellt. Diese Umwandlung ist folglich mit einer meßbaren Enthalpieänderung verbunden. Erstaunlicherweise zeigt sich aber unter dem Polarisationsmikroskop keine Texturänderung beim Phasenübergang. Mischbarkeitsuntersuchungen stellten jedoch sicher, daß es sich bei beiden durch Kurvenast 3 getrennten Phasen um smA Modifikationen handelt. Die Kurvenäste 1 und 2 wurden deshalb als smA_2/n und smA_1/n Phasenumwandlungen bezeichnet. Interessant ist außerdem, daß nach den oben genannten Autoren smA_2/n sowie smA_2/smA_1 Phasenübergängen erster, smA_1/n hingegen höherer Ordnung entsprechen sollen.

Für einen reinen Stoff wurde eine smA/smA Phasenumwandlung wenig später von Hardouin et al. (72) nachgewiesen. Die Autoren fanden bei einem höheren Homologen des DB5, dem 4-Heptylphenyl-4-(4-cyanobenzoyloxy)-benzoat (DB7) , einen smA_1/smA_2 Phasenübergang bei etwa 441 K. Als experimentelle Methode diente bei diesen Untersuchungen die Röntgenstrukturanalyse, und so gelang es, auch erste Erkenntnisse über die Strukturen der beiden smA Phasen zu gewinnen.

Wieder scheint, wie beim reentrant Phänomen, die

Ausbildung von Doppelschichtstrukturen eine wichtige Rolle bei der Entstehung der verschiedenen smA Modifikationen zu spielen. Nach den Untersuchungen von Hardouin et al. (72) soll nämlich die Hochtemperaturmodifikation, smA_1, eine Mono- und die Tieftemperaturmodifikation, smA_2, eine Doppelschichtstruktur aufweisen.

Kompliziert wurde die Situation noch durch die Entdeckung einer dritten smA Phase (76) zunächst wieder bei einem binären Gemisch. In Abbildung 33 ist das T-x Phasendiagramm dieses Gemisches bei Normaldruck wiedergegeben (Beachte die unterschiedliche Bezeichnung der smektischen Phasen in der Abbildung und in der vorliegenden Arbeit) . Die neue smektische Phase wird als Antiphase bezeichnet und soll ebenfalls eine Doppelschichtstruktur aufweisen. Bei einer reinen Substanz konnte die sogenannte smektische Antiphase vor kurzem auch nachgewiesen werden (73).

Bis jetzt existieren nur wenige Untersuchungen, die versuchen, die hier beschriebenen Phänomene zu erklären. Erste theoretische Ansätze von Prost (74) und von Barois et al. (75) sehen zwar recht erfolgversprechend aus, doch bleibt eine endgültige Klärung abzuwarten.

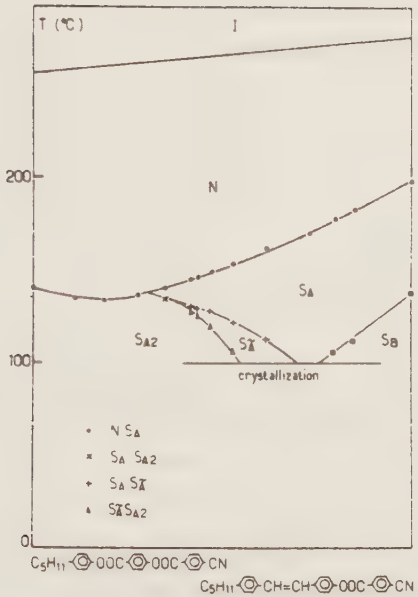


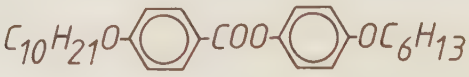
Abb. 33 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das angegebene binäre System nach Sigaud et al. (76) (Die Autoren benutzen eine zu der in der vorliegenden Arbeit verwendeten unterschiedliche Schreibweise für flüssig-kristalline Phasen : N entspricht n, S_A entsprischt smA_1, S_{A2} entspricht smA_2, S_B entspricht smB und $S_{\tilde{A}}$ würde $sm\tilde{A}$ entsprechen)

Es sei jedoch noch einmal der experimentelle Befund klargestellt. Es wurden drei unterschiedliche smA Phasen

mittels Mischbarkeits-, Röntgenbeugungs- und kalorimetrischen Untersuchungen nachgewiesen. D.h., smA/smA Phasenumwandlungen sind mit einer meßbaren Enthalpieänderung verbunden. Unter dem Polarisationsmikroskop konnten smA/smA Phasenumwandlungen andererseits nicht durch das Auftreten einer Texturänderung beobachtet werden.

5.2. Direkte optische Beobachtung einer smA/smA Phasenumwandlung beim 4-Hexyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoat (6OPDOB)

Aus Untersuchungen von Shashidhar und Kleinhans am 6OPDOB (77) ergab sich die Anregung, sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit smA/smA Phasenumwandlungen zu beschäftigen. Die Strukturformel des 6OPDOB, das auch in dieser Arbeit untersucht wurde, ist hier nochmals gesondert angegeben :



Die beiden genannten Autoren fanden bei DTA- und optischen Untersuchungen eine druckinduzierte Phasenumwandlung bei ungefähr 385 K und 2240 bar. Diese Phasen-

umwandlung konnte unterhalb des Druckes von ungefähr 2240 bar nicht beobachtet werden, sondern erschien unvermittelt im Phasendiagramm. Daraus schlossen die Au-

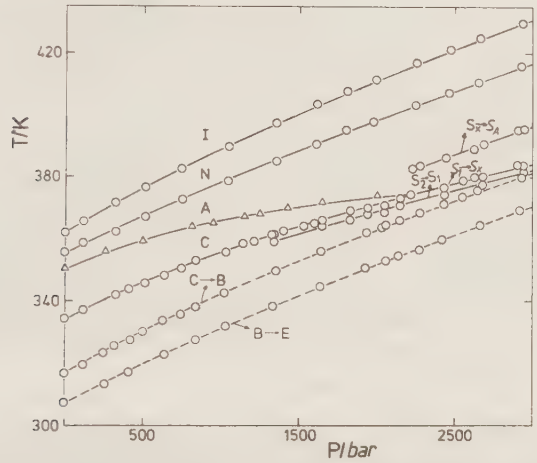


Abb. 34 : Abhängigkeit der Phasenüberganstemperaturen vom Druck für reines 60PD0B nach Shashidhar und Kleinhans (77)
(Die Autoren benutzen eine zu der in der vorliegenden Arbeit verwendeten unterschiedliche Schreibweise für die Phasen : I entspricht 1, N entspricht n, A, B, C und E entsprechen smA, smB, smC und smE, außerdem entspricht S_A smA)

toren, daß es sich zunächst um einen Phasenübergang höherer Ordnung handeln könnte, der sich dann in einen Phasenübergang erster Ordnung mit meßbarer Enthalpieänderung umwandelt. Die druckinduzierte Phase wurde als

S_x Phase bezeichnet. Das T-p Phasendiagramm von 6OPDOB ist in Abbildung 34 wiedergegeben.

Über die Natur der S_x Phase konnte zunächst keine weitere Aussage getroffen werden. Festzuhalten blieb jedoch, daß die S_x Phase unterhalb der smA Phase existent ist. Der smC/smA Phasenübergang wurde mit Hilfe einer optischen Hochdruckapparatur verfolgt, und die oben genannten Autoren beobachteten das Verschwinden der smC Phase wenige bar unterhalb des Erscheinens der S_x/smA Phasenumwandlung. Bei S_x sollte es sich deshalb auch nicht um die smC Phase handeln.

Die Experimente mit der Diamant-Hochdruckzange wurden nun in folgender Weise durchgeführt. Zunächst wurde ein Punkt auf der smA/n Phasenumwandlungskurve durch Variation der Temperatur und des Druckes eingestellt. Dann wurden in einem Abkühlvorgang die verschiedenen Phasenübergänge direkt optisch beobachtet und vermessen. Da die Phasenumwandlungstemperaturen und -drücke aus den DTA-Messungen genau bekannt waren, waren auch die Isochoren, auf denen man sich mit Hilfe der Diamant-Hochdruckzange im Phasendiagramm angenähert bewegt (Vergleiche Abschnitt 2.2.3.) , festgelegt. So war sichergestellt, daß die smA/S_x Phasenumwandlungskurve beim Abkühlen auch wirklich überschritten wurde.

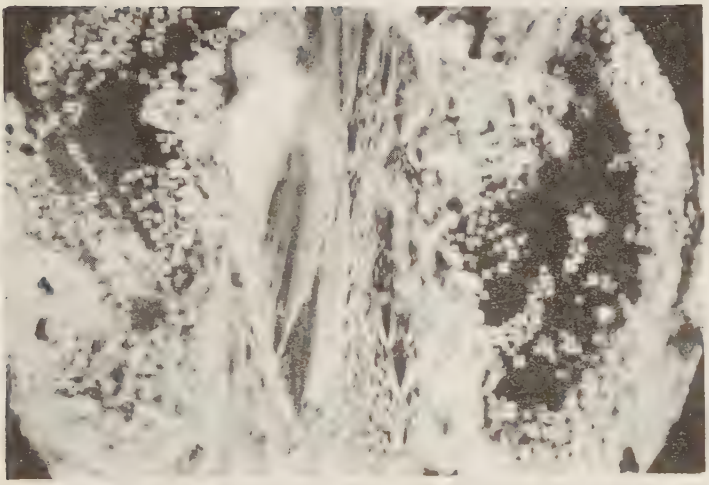


Abb. 35a : Ellipsen-, Fan- und Kreuz-Texturen der smA Phase beim 6OPDOB; T=435.2 K, p=4500 bar

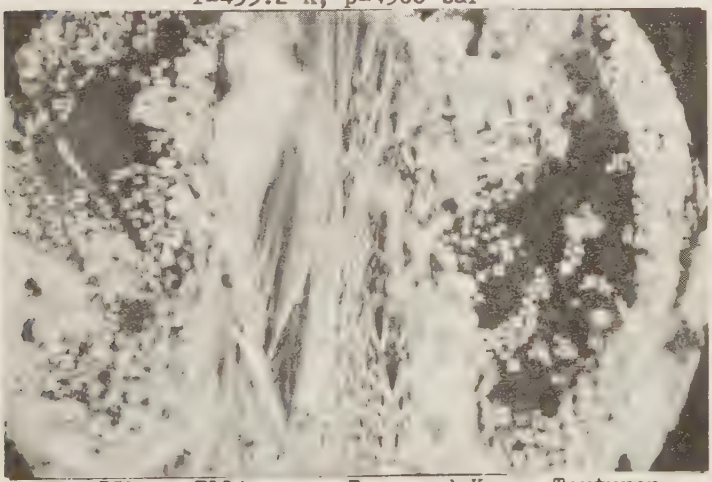


Abb. 35b : Ellipsen-, Fan- und Kreuz-Texturen der S_x Phase beim 6OPDOB; T=397.9 K, p=4000 bar

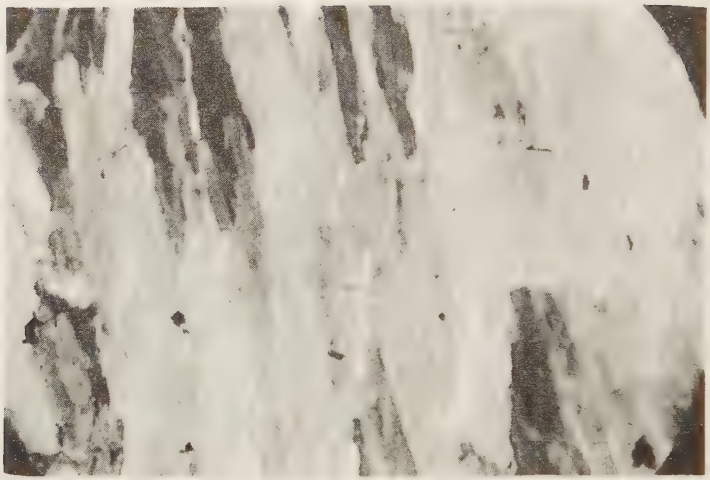


Abb. 35c : Mosaik-Textur der smB Phase beim 6OPDOB;
T=350.5 K, p=1500 bar

zu Abbildung 35a-c : gekreuzte Polarisatoren,
100 fache Vergrößerung

In Abbildung 35a-c sind die beobachteten Texturbilder wiedergegeben. Die nematische Phase ist hier nicht mehr wiedergegeben, da sie schon in Abbildung 21a dargestellt ist. Mit fallender Temperatur bilden sich unterhalb des n/smA Phasenüberganges die Ellipsen-, Fan- und Kreuz-Texturen der smA Phase aus. Beim Übergang in den S_x Phasenbereich ändern sich diese Texturen nicht, d.h., die S_x Phase entsteht ohne wahrnehmbare Texturänderung aus der smA Phase, die Texturen sind identisch (Abbildung 35a und 35b) . Abbildung 35c zeigt der Vollständigkeit halber die typische Mosaik-Textur der

smB Phase, die bei weiterem Abkühlen aus der S_x Phase entsteht.

Wir haben also folgendes Phänomen vorliegen. Zum einen sind die Texturen der smA und der S_x Phasen identisch, bzw. es findet beim Übergang der einen in die andere Phase keine wahrnehmbare Texturänderung statt, zum anderen ist die smA/S_x Phasenumwandlung mit einer endlichen Enthalpieänderung verbunden, wie die DTA-Untersuchungen gezeigt haben. Diese Tatsachen legen die Vermutung nahe, daß es hier erstmals möglich war, einen smA/smA Phasenübergang bei hohen Drücken direkt optisch zu beobachten. Welche smA Phasen hier insbesondere beteiligt sind, kann aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen jedoch nicht geklärt werden. Um diese Fragestellung zu lösen, sind wiederum Röntgenstrukturuntersuchungen bei hohen Drücken notwendig.

Phase schon bei Normaldruck aufweisen. Dabei ist der nematische Phasenbereich für die kurzkettigen Homologen bei 1 bar deutlich größer als für die längerkettigen. Für das Butoxy-Homologe beträgt der nematische Phasenbereich bei 1 bar z.B. 108 K und nimmt bis zum Dodecoxy-Homologen bis auf ungefähr 1 K bei 1 bar ab (80 , 81). Beim TRIDOBPD ist die nematische Phase dann, wie schon gezeigt, bei Normaldruck nicht mehr existent.

Bei allen Homologen wurde jedoch ein starker Stabilisierungseffekt der nematischen Phase bei höheren Drücken beobachtet (4, 78, 80, 81), und so konnte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß es sich bei der druckinduzierten Phase des TRIDOBPD tatsächlich um die nematische Phase handelt.

Als zweites Indiz für diese Vermutung wurde die Größe der Umwandlungsenthalpie von der smC Phase in die Hochdruckphase angesehen. Diese kann nämlich aus den Flächen unter den DTA-Peaks größenordnungsmäßig abgeschätzt werden und stimmte mit den sonst für eine smC/n Phasenumwandlung beobachteten Werten überein.

Eine letzte Unsicherheit über die Identität der druckinduzierten Phase blieb jedoch erhalten. Bei der Hochdruckphase könnte es sich nämlich auch um die smA

Phase handeln, wenn man nur die allgemeine Temperaturabfolge bei flüssig-kristallinen Phasen berücksichtigt (Siehe Seite 4) . Außerdem wurde bis dahin noch keine druckinduzierte nematische Phase, die mit steigender Temperatur auf eine smC Phase folgt, gefunden.

Diese Zweifel konnten durch die Experimente mit der Diamant-Hochdruckzange beseitigt werden. In Abbildung 37 ist die von der druckinduzierten Phase beobachtete Textur bei ungefähr 510 K und ungefähr 680 bar wiedergegeben. Man erkennt deutlich die für die nematische Phase charakteristische Schlierentextur. Außer-

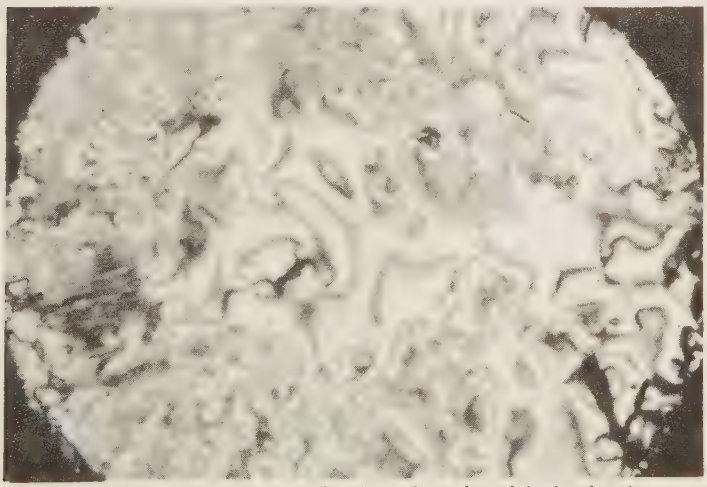


Abb. 37 : Schlieren-Textur der druckinduzierten, nematischen Phase beim TRIDOBPD; T=510 K, p=680 bar; gekreuzte Polarisatoren, 100 fache Vergrößerung

dem wurde auch wieder das für die nematische Phase typische Flimmern unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet (Vergleiche Abschnitt 4.1.) .

Die Temperatur des Tripelpunktes l/n/smC wurde ebenfalls mit Hilfe der Diamant-Hochdruckzange nachgemessen, und es ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit eine völlige Übereinstimmung mit den DTA-Werten.

7. ANHANG

7.1. Abbildungen

Text zu Abbildung 38 bis 44 :
Vergrößerte Darstellung der p-T Phasendiagramme für reines 8OCB und reines CBOOA und ihre Mischungen (Die Kreise kennzeichnen mit der Diamant-Hochdruckzange gemessene Punkte, die Vierecke stammen aus DTA-Messungen)

Abbildung 38 : x(CBOOA)=0.0000
Abbildung 39 : x(CBOOA)=0.1520
Abbildung 40 : x(CBOOA)=0.2840
Abbildung 41 : x(CBOOA)=0.4591
Abbildung 42 : x(CBOOA)=0.7300
Abbildung 43 : x(CBOOA)=0.8330
Abbildung 44 : x(CBOOA)=1.0000

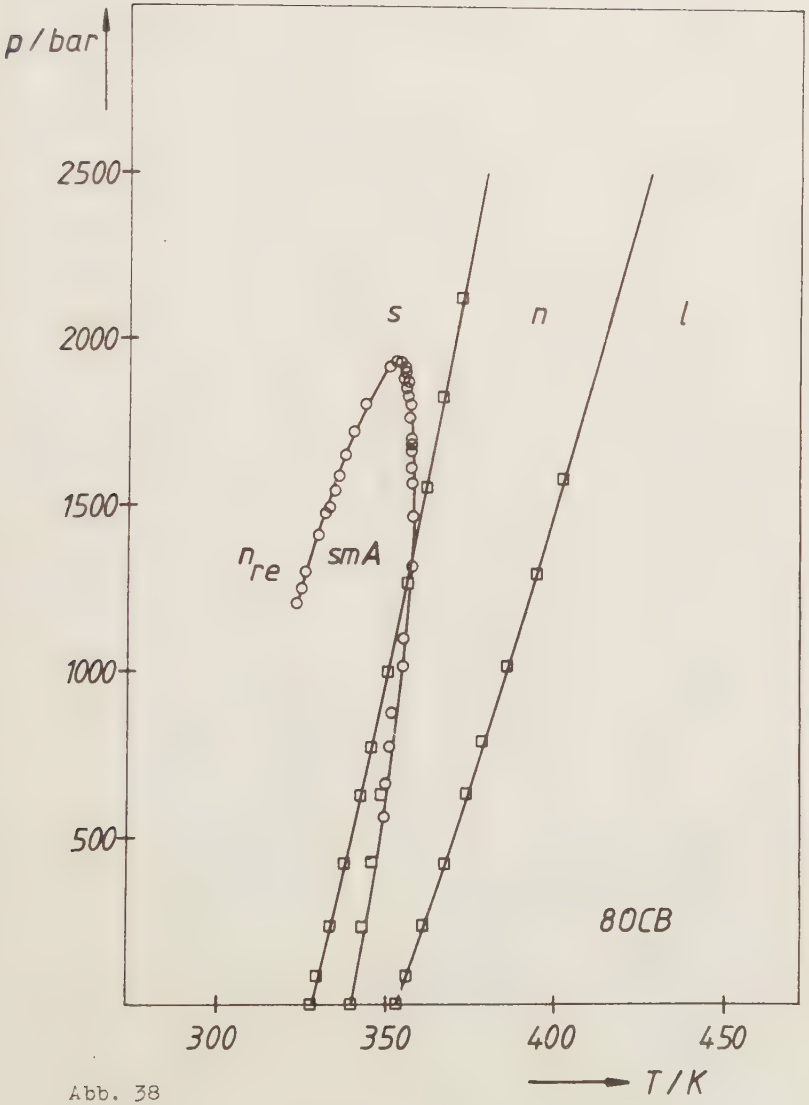

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
8OCB
300
350
400
450
T / K

Abb. 38

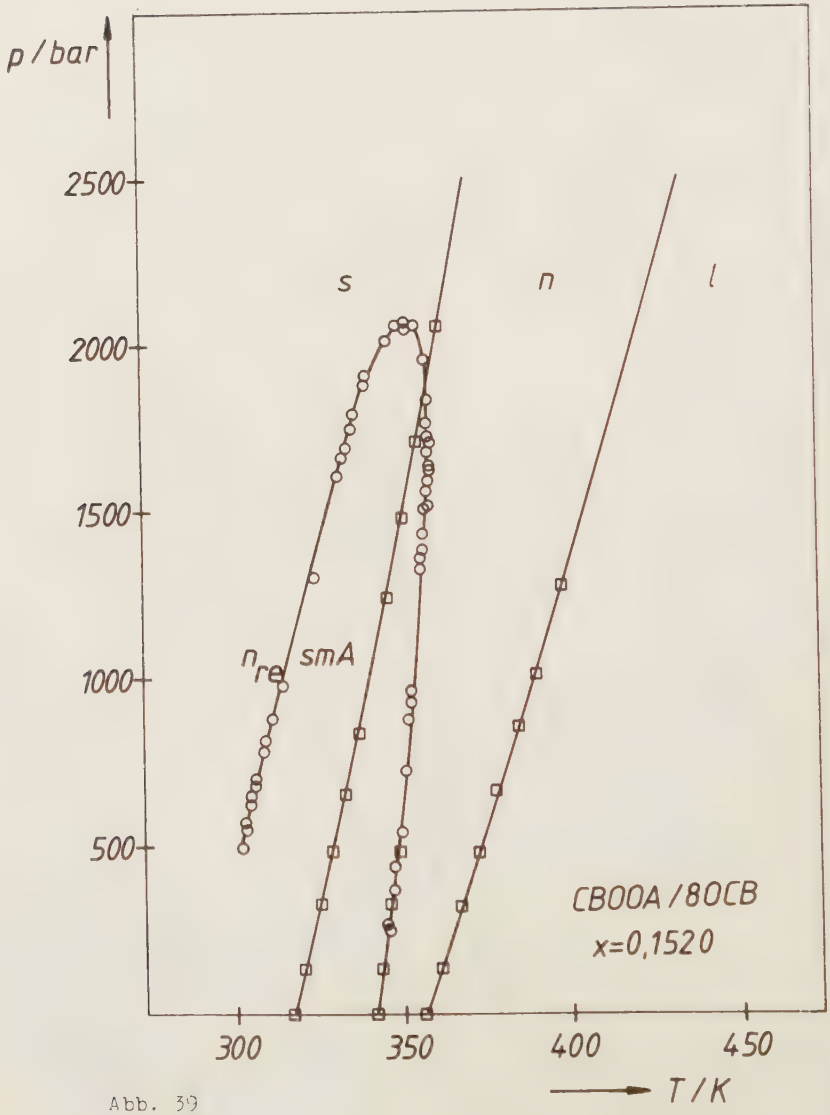

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_re
smA
CB00A / 80CB
x=0,1520
300
350
400
450
T / K

Abb. 39

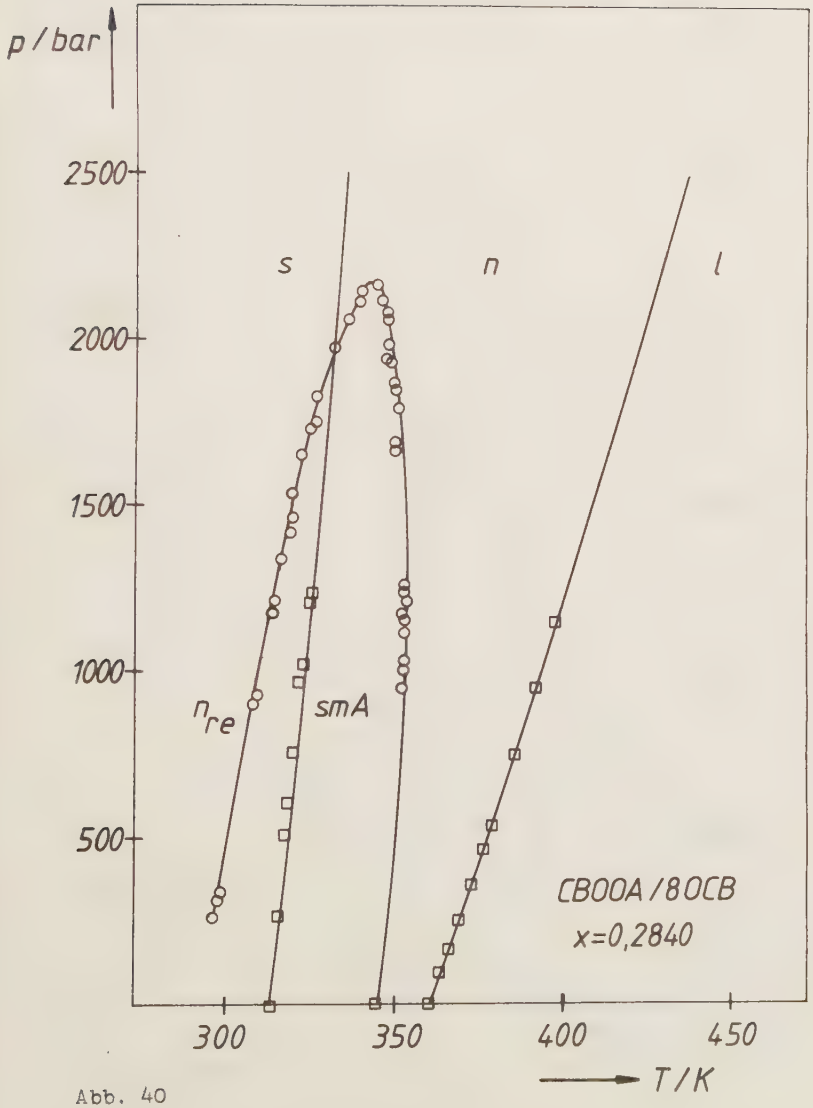

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
CB00A / 80CB
x=0,2840
300
350
400
450
T / K

Abb. 40

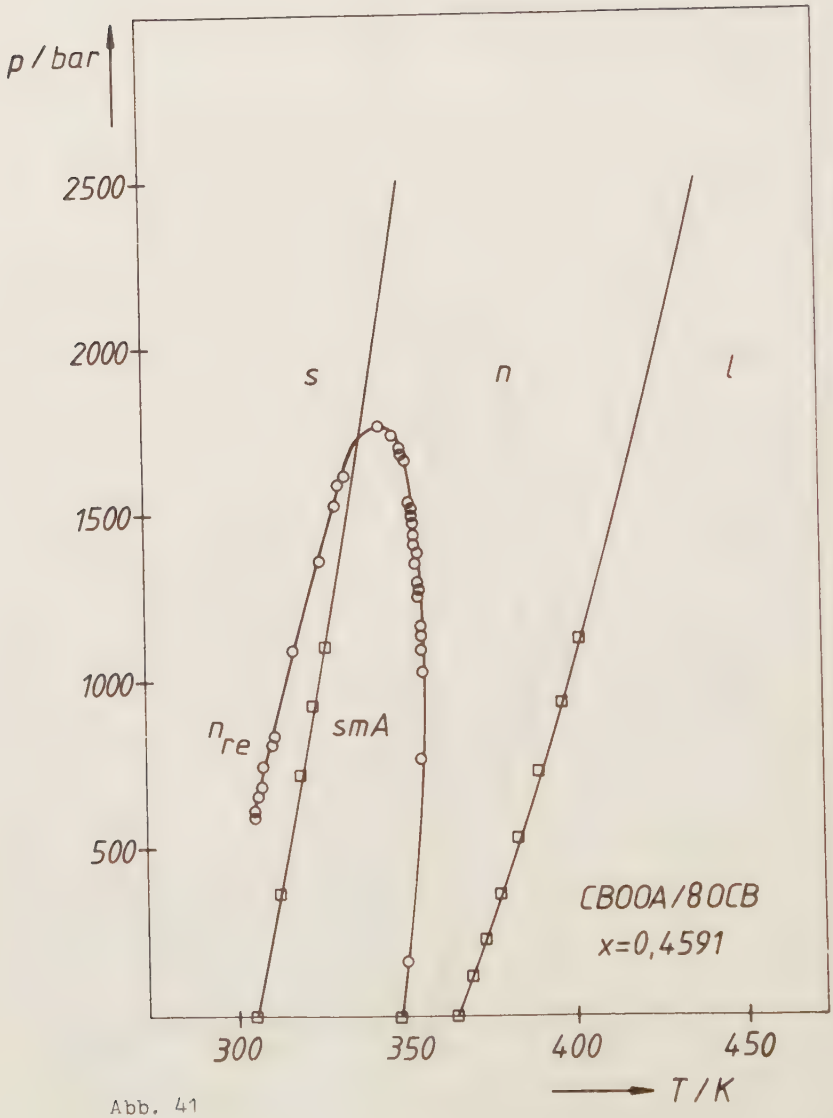

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
CB00A/8OCB
x=0,4591
300
350
400
450
T / K

Abb. 41

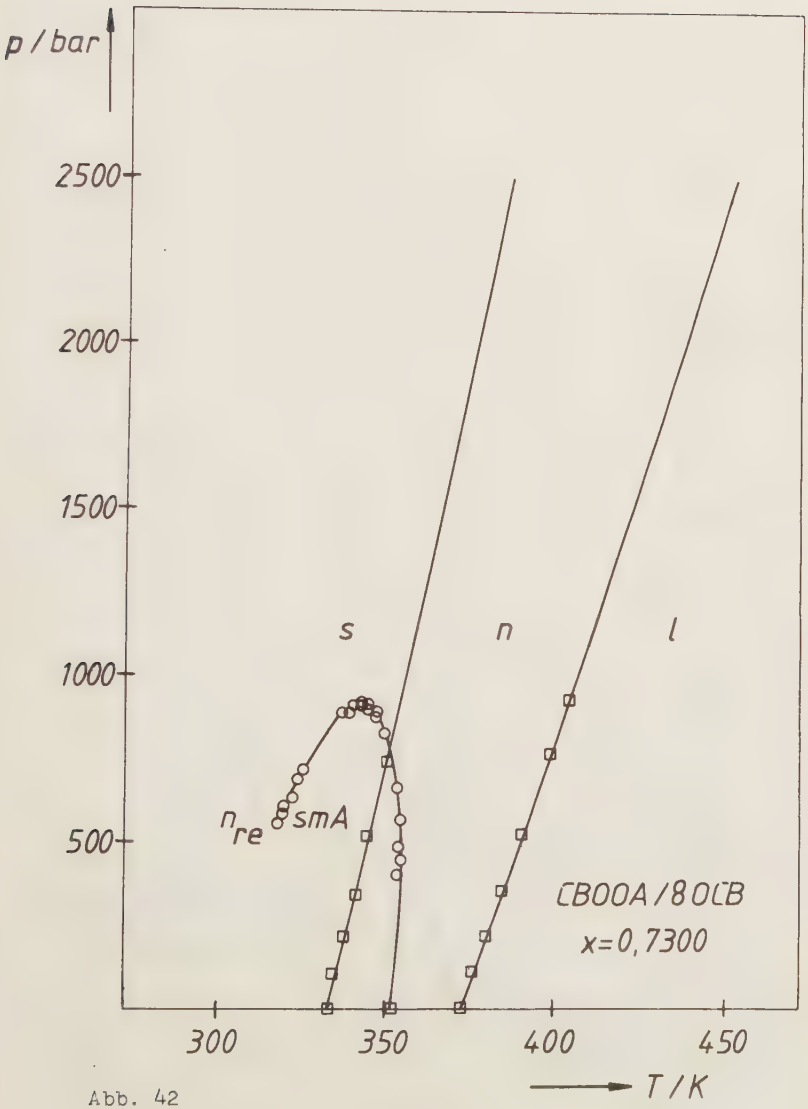

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
CB00A / 80CB
x = 0,7300
300
350
400
450
T / K

Abb. 42

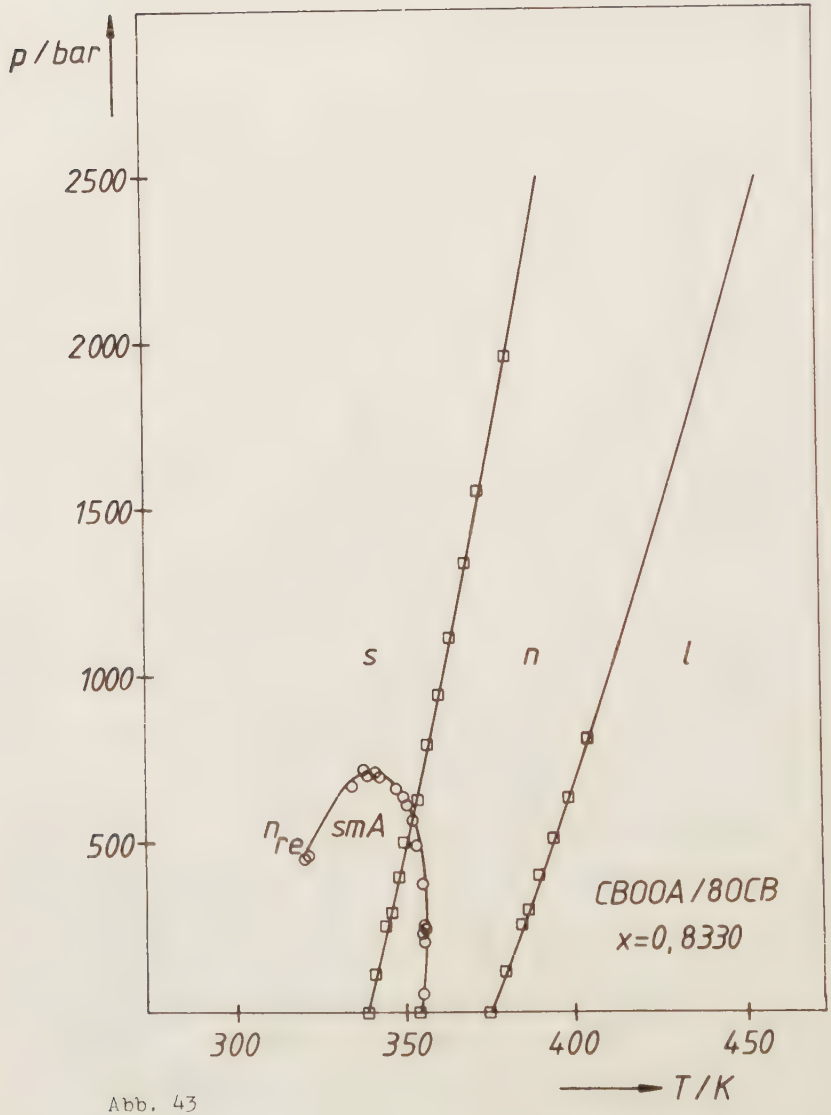

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
CB00A / 80CB
x=0,8330
300
350
400
450
T / K

Abb. 43

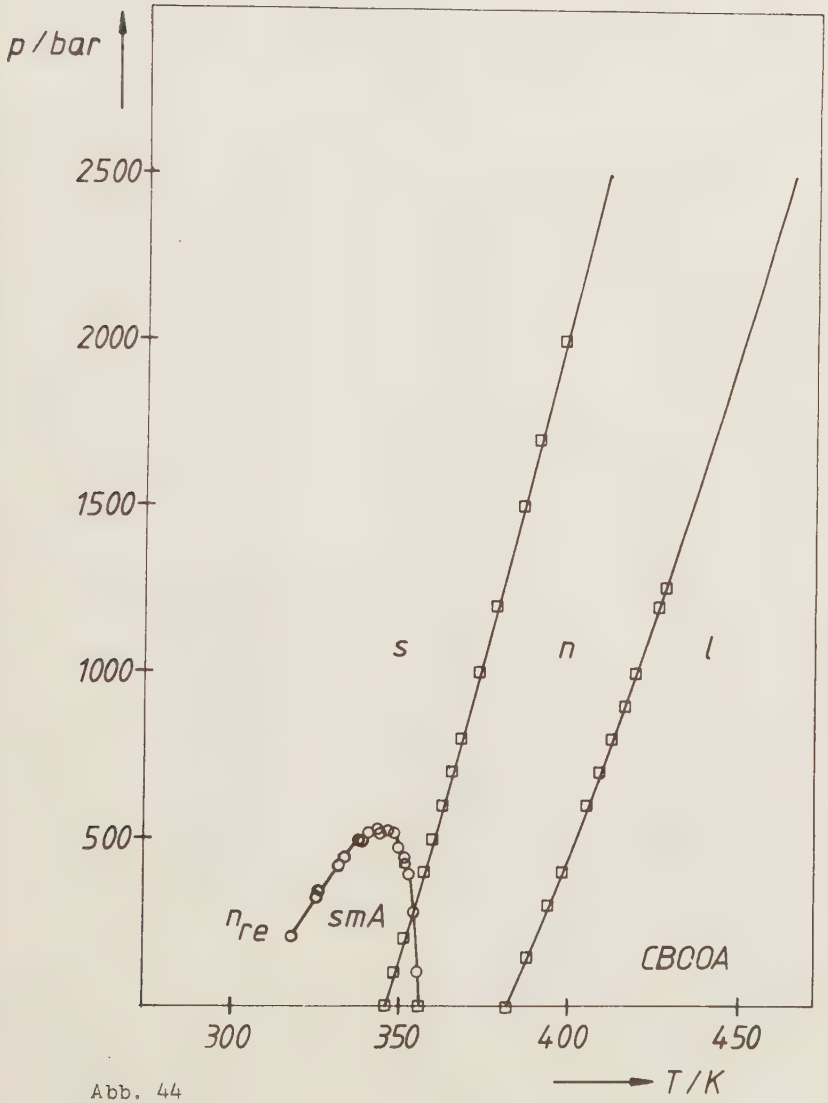

p / bar
2500
2000
1500
1000
500
s
n
l
n_{re}
smA
CBOOA
300
350
400
450
T / K

Abb. 44

7.2. Tabellen

Tabellen 2 bis 10 und Tabelle 13

Tabelle 2 : Vergleich der Eichtemperaturen mit den gemessenen Temperaturen für Thermoelement 1 (alle Temperaturen in K)

T_{Mess}	T_{Eich}	$T_{Mess}-T_{Eich}$
275.65	275.71	-0.06
285.58	285.60	-0.02
294.30	294.25	0.05
304.00	303.82	0.18
317.08	316.91	0.17
322.95	322.93	0.02
332.95	332.83	0.12
343.35	343.31	0.04
353.78	353.56	0.22
358.68	358.32	0.36
367.80	367.50	0.30
388.63	388.15	0.48
393.33	392.84	0.49
408.45	407.99	0.46
415.95	415.18	0.77
417.43	416.23	1.20
417.90	416.90	1.00
418.40	417.12	1.28
430.35	428.94	1.41
438.78	437.58	1.20
447.25	445.86	1.39
458.78	457.50	1.28
469.75	468.84	0.91
476.90	475.89	1.01
487.90	487.11	0.79
497.78	497.12	0.66
507.70	507.22	0.48
515.45	515.04	0.41
520.53	520.34	0.19
535.18	535.53	-0.35
551.55	552.23	-0.68
576.48	577.66	-1.18

Tabelle 3 : Vergleich der Eichtemperaturen mit den gemessenen Temperaturen für Thermoelement 2 (alle Temperaturen in K)

T_{Mess}	T_{Eich}	$T_{Mess}-T_{Eich}$
274.53	275.23	-0.70
275.10	275.65	-0.55
284.93	285.60	-0.67
293.18	294.25	-1.07
303.38	304.02	-0.64
316.15	316.91	-0.76
322.19	322.93	-0.74
332.08	332.83	-0.75
342.60	343.31	-0.71
357.33	358.32	-0.99
366.90	367.50	-0.60
387.78	388.26	-0.48
392.50	392.84	-0.34
407.90	407.99	-0.09
415.15	415.18	-0.03
429.13	428.97	0.16
437.38	437.58	-0.20
445.70	445.87	-0.17
456.78	457.50	-0.72
468.33	468.84	-0.51
475.15	475.81	-0.66
486.10	487.06	-0.96
496.00	497.12	-1.12
505.88	507.22	-1.34
514.10	515.04	-0.94
518.90	520.34	-1.44
533.20	534.52	-1.33
550.15	552.24	-2.09
575.40	577.66	-2.26

Tabelle 4 : Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen n/smA und smA/n_{re} für reines 8OCB (Die einzelnen Punkte sind so angegeben, wie sie auf den Isochoren beobachtet wurden)

p/bar	T/K	p/bar	T/K
1	353.2		
561	349.3		
658	349.8		
775	351.4		
777	351.7		
1014	355.0		
1313	357.6		
1456	357.1		
1464	357.6		
1569	357.5		
1615	357.3		
1665	356.9		
1681	357.1		
1703	356.9		
1762	356.9		
1790	356.5	1202	322.9
1804	355.9	1252	324.4
1827	355.7	1300	325.6
1850	355.2	1359	327.1
1864	355.4	1419	330.0
1871	355.7	1409	329.3
1879	354.7	1498	332.9
1880	355.2	1471	331.8
1893	354.6	1547	334.8
1913	354.1	1591	335.7
1915	350.5	1805	344.2
1931	353.8	1649	337.7
1935	352.7	1720	340.4

Tabelle 7 : Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen n/smA und smA/n_{re} für 80CB/CB00A mit x(CB00A)=0.4591 (Die einzelnen Punkte sind so angegeben, wie sie auf den Isochoren beobachtet wurden)

p/bar	T/K	p/bar	T/K
1	347.5		
165	349.8		
767	354.2		
1025	355.6		
1089	355.4		
1129	355.3		
1155	355.2		
1249	355.1		
1261	354.9		
1294	355.0		
1348	354.6		
1381	354.4		
1413	353.2	586	305.9
1432	353.3	612	305.1
1460	353.3	658	306.1
1480	353.4	688	306.8
1486	353.1	689	306.4
1506	353.2	721	307.0
1529	353.0	754	307.3
1535	352.2	811	309.6
1661	349.5	1094	317.1
1668	350.5	1034	313.2
1691	349.3	1055	315.7
1737	347.3	1361	325.8
1765	343.9	1525	330.2
1791	343.1	1618	333.3

Tabelle 8 : Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen n/smA und smA/n_{re} für 8OCB/CBOOA mit x(CBOOA)=0.730 (Die einzelnen Punkte sind so angegeben, wie sie auf den Isochoren beobachtet wurden)

p/bar	T/K	p/bar	T/K
1	352.0		
403	353.3		
444	354.6		
485	354.1		
565	354.2		
659	353.8		
822	347.8		
883	337.2	715	325.6
885	344.9		
889	340.1	587	319.3
889	340.1	629	322.2
896	344.2		
897	343.7		
898	344.6		
898	338.9	683	324.1
902	342.8		
902	340.4	606	320.0
920	342.2		

Tabelle 9 : Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen n/smA und smA/n_{re} für 80CB/CB00A mit x(CB00A)=0.833 (Die einzelnen Punkte sind so angegeben, wie sie auf den Isochoren beobachtet wurden)

p/bar	T/K	p/bar	T/K
1	353.7		
55	354.5		
206	355.4		
206	355.2		
221	355.0		
240	355.4		
255	355.2		
380	354.7		
494	353.2		
568	352.5		
614	350.5		
623	347.3		
636	349.3		
659	347.3		
697	342.8		
699	339.2		
711	341.3		
723	338.2	453	320.2
725	335.2	455	321.4

Tabelle 10 : Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen n/smA und smA/n_{re} für reines CB00A (Die einzelnen Punkte sind so angegeben, wie sie auf den Isochoren beobachtet wurden)

p/bar	T/K	p/bar	T/K
1	355.7		
422	331.2	343	325.8
441	332.7	327	324.9
470	349.3		
491	337.7		
492	339.2		
494	337.2		
496	337.7	207	317.8
509	343.9		
510	343.7		
517	347.8		
519	341.8		
524	340.4		
527	346.1		

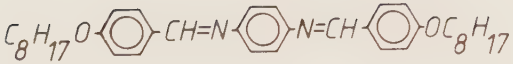
Tabelle 13 : Werte für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Maxima und Minima der T-x und der p-x Phasendiagramme für das binäre System 80CB/CB00A
(Die Werte in der zweiten Spalte entsprechen dem linken, die in der dritten Spalte dem rechten Kurvenast in Abbildung 29)

p_x/bar	T_x/K	T_x/K
500	299.9	357.7
700	304.2	
800		357.4
900	308.3	359.8
1500	319.2	358.2
1665	323.2	
1930	331.2	358.2
1980	333.2	
2000	334.0	357.1
2090		353.2
2180	343.2	

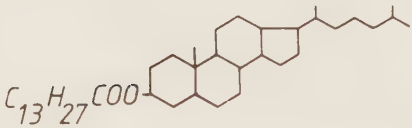
7.3. Verzeichnis der Namen und Strukturformeln der in der Arbeit erwähnten Flüssigkristalle

OOBPD	Bis-(4,4'-octyloxybenzyliden)-1,4-phenylendiamin
CM	Cholesterylmyristat
TBBA	Terephthal-bis-butylanilin
TRIDOBPD	Bis-(4,4'-tridecoxybenzyliden)-1,4-phenylendiamin
8OCB	4-Cyano-4'-octyloxybiphenyl
CBOOA	N-4-Cyanobenzyliden-4'-octyloxyanilin
HBAB	4-Hexyloxybenzyliden-4'-aminobenzonitril
T_8	4-Octyloxybenzoyloxy-4'-cyanostilben
805	4-Octyloxybenzoyloxy-4'-pentylbenzol
5CB	4-Cyano-4'-pentylbiphenyl
12CPMBB	4-Cyanophenyl-3'-methyl-4(4'-n-dodecyloxybenzoyloxy)benzoat
408	4-Butyloxybenzyliden-4'-octylanilin
6OCB	4-Cyano-4'-hexyloxybiphenyl
DB5	4-Pentylphenyl-4-(4-cyanobenzoyloxy)benzoat
DB7	4-Heptylphenyl-4-(4-cyanobenzoyloxy)benzoat
6OPDOB	4-n-Hexyloxyphenyl-4'-decyloxybenzoat

OOBPD



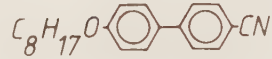
CM



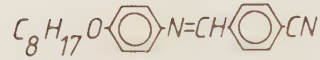
TBBA

TRIDOBPD

8OCB

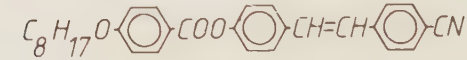


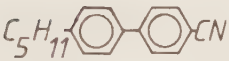
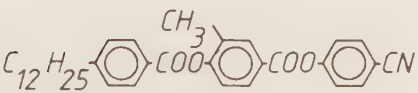
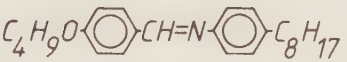
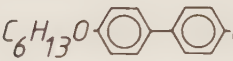
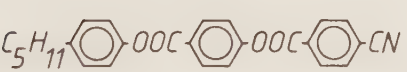
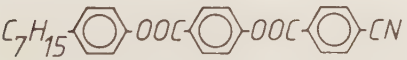
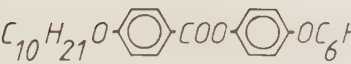
CBOOA



HBAB

T_8



8O5	
5CB	
12CPMBB	
4O8	
6OCB	
DB5	
DB7	
6OPDOB	

7.4. Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1 : Berechnung der Steigung der Isochoren für reines CB00A aus den mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenübergangstemperaturen und den dazugehörigen Drücken, die aus DTA-Daten ermittelt wurden

Tab. 2-3 : Vergleich der Eichtemperaturen mit den gemessenen Temperaturen für Thermoelement 1 und 2

Tab. 4-10: Experimentelle p-T Daten der mit der Diamant-Hochdruckzange gemessenen Phasenumwandlungen für reines 80CB und reines CB00A und ihre Mischungen

Tab. 11 : Abhängigkeit von T_M und dem zugehörigen Druck $p(T_M)$ vom Molenbruch an CB00A in Mischungen mit 80CB

Tab. 12 : Parameter der Ellipsenanpassung nach Gleichung 9 für die n/smA bzw. smA/n_{re} Phasenübergänge für das binäre System 80CB/CB00A

Tab. 13 : Werte für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Maxima und Minima der T-x und der p-x Phasendiagramme für das binäre System 80CB/CB00A

7.5. Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1 : Schematische Darstellung verschiedener smektisch flüssig-kristalliner Strukturtypen

Abb. 2 : Schematische Darstellung des nematisch flüssig-kristallinen Strukturtypus

Abb. 3 : Längsschnitt durch die zuerst benutzte, kleinere Diamant-Hochdruckzange

Abb. 4 : Explosionszeichnung der Diamant-Hochdruckzange aus Abbildung 3

Abb. 5 : Längsschnitt durch die später benutzte, größere Diamant-Hochdruckzange

Abb. 6 : Explosionszeichnung der Diamant-Hochdruckzange aus Abbildung 5

Abb. 7 : Schemazeichnung der Gesamtapparatur

Abb. 8 : Vergrößerte Darstellung der Diamanten und der umgebenden Teile

Abb. 9a-c: Darstellung des Verfahrens zur Druckbestimmung am Beispiel des 8OCB

Abb. 10 : Abweichung der mit Thermoelement 1 und 2 gemessenen Temperaturen von der Eichtemperatur

Abb. 11 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System

CB00A/HBAB nach Cladis (6)

Abb. 12 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Druck für reines CB00A nach Cladis et al. (17)

Abb. 13 : p-T Phasendiagramm von Eisen nach Jänecke (23)

Abb. 14 : Molekülanordnung in einer von 5CB Molekülen gebildeten Doppelschichtstruktur nach Ratna (55)

Abb. 15 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen und der Schichtdicke vom Molenbruch für das binäre System 805/CB00A nach Engelen et al. (40)

Abb. 16 : Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur für reines T_8 nach Hardouin und Levelut (48)

Abb. 17 : Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Temperatur für reines 80CB nach Ratna (55) und für reines 12CPMBB nach Ratna et al. (56)

Abb. 18 : Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA vom Molenbruch für das binäre System 80CB/408 aus Cladis (57)

Abb. 19 : Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA vom Molenbruch für das

binäre System 8OCB/6OCB aus Shashidhar et al. (58)

Abb. 20 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA bei Normaldruck nach Shashidhar (62)

Abb. 21a-c: Bilder der beim n/smA Phasenübergang beobachteten Texturen beim binären System 8OCB/CBOOA

Abb. 22a-g: p-T Phasendiagramme für reines 8OCB und reines CBOOA und ihre Mischungen

Abb. 23 : Abhängigkeit des p-T Verhaltens des Phasenüberganges n/smA bzw. smA/n_{re} vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA

Abb. 24 : Abhängigkeit von p_M vom Molenbruch für das binäre System 8OCB/CBOOA

Abb. 25 : Abhängigkeit der Steigung der n/l Phasenübergänge vom Molenbruch bei 1 bar für das binäre System 8OCB/CBOOA nach Kleinhans et al. (64)

Abb. 26 : Darstellung eines elliptischen Phasenüberganges nach (65, 66, 67)

Abb. 27 : Isotherme p-x Phasendiagramme für das binäre System 8OCB/CBOOA

Abb. 28 : Isobare T-x Phasendiagramme für das binäre

System 80CB/CB00A

Abb. 29 : Druck- und Temperaturabhängigkeit der Maxima und Minima der isobaren T-x und der isothermen p-x Phasendiagramme für das binäre System 80CB/CB00A

Abb. 30 : Computeranpassung der p_x-T_x Darstellung aus Abbildung 29 nach Gleichung 22

Abb. 31 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System DB5/TBBA nach Sigaud et al. (71)

Abb. 32 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das binäre System DB5/TBBA nach Sigaud et al. (71)

Abb. 33 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Molenbruch für das angegebene binäre System nach Sigaud et al. (76)

Abb. 34 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Druck für reines 60PD0B nach Shashidhar und Kleinhans (77)

Abb. 35a-c: Texturbilder der smA, S_x und smB Phasen beim 60PD0B

Abb. 36 : Abhängigkeit der Phasenübergangstemperaturen vom Druck für reines TRID0BPD nach (4, 78)

Abb. 37 : Schlierentextur der druckinduzierten,

nematischen Phase beim TRIDOBPD

Abb. 38-44: Vergrößerte Darstellung der p-T Phasendiagramme für reines 8OCB und reines CBOOA und ihre Mischungen

7.6. Literaturverzeichnis

1. G. Friedel, Ann. Phys., 18, 273 (1922)
2. W. Spratte und G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 51, 101 (1979)
3. E.M. Barrall II, J.W. Goodby, G.W. Gray, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 49, 319 (1979)
4. J. Herrmann, J. Quednau and G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71, 249 (1981)
5. H. Sackmann, Private Mitteilung
6. P.E. Cladis, Phys. Rev. Lett., 35, 48 (1975)
7. H. Sackmann, Z. Phys. Chem. (Leipzig), 222, 143 (1963)
8. J. Herrmann, H.D. Kleinhans, J. Quednau and G.M. Schneider, Mol. Cryst, Liq. Cryst., 64, 109 (1980)
9. M. Kuballa, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75, 513 (1971)
10. A. Würflinger, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 77, 121 (1973)
11. J. Herrmann, R. Sandrock, W. Spratte and G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 56, 183 (1980)
12. C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E.N. Bunting, J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.),

A 63, 55 (1959)

13. J.D. Barnett, S. Block, G.J. Piermarini, Rev. Sci. Instrum., 44, 1 (1973)
14. R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, Science, 176, 284 (1972)
15. G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, J. Appl. Phys., 44, 5377 (1973)
16. R. Shashidhar, Private Mitteilung
17. P.E. Cladis, R.K. Bogardus, D. Aadsen, Phys. Rev., A 18, 2292 (1978)
18. F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, H. Gasparoux, Solid State Comm., 30, 265 (1979)
19. F. Hardouin, G. Sigaud, M.F. Achard, H. Gasparoux, Phys. Lett., 71 A, 347 (1979)
20. siehe z.B. W.A. Fertig, D.C. Johnston, L.E. DeLong, R.W. McCallum, M.B. Maple, B.T. Mathias, Phys. Rev. Lett., 38, 987 (1977)
21. J. Baum, D.F. Brewer, J.G. Daunt, D.O. Edwards, Phys. Rev. Lett., 3, 127 (1959)
22. R.L. Mills, A.F. Schuch, Phys. Rev. Lett., 6, 263 (1961)
23. E. Jänecke, "Die Welt der chemischen Körper bei hohen und tiefen Temperaturen und Drucken", Verlag Chemie, Weinheim (1950)
24. G. Sigaud, Ngyuyen Huu Tinh, F. Hardouin, H.

Gasparoux, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 69, 81 (1981)

25. A. Göbl-Wunsch, G. Heppke, R. Hopf, Z. Naturforsch., 36 A, 213 (1981)

26. G. Pelzl, S. Diele, A. Wiegeleben, D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 64, 163 (1981)

27. W. Weissflog, G. Pelzl, D. Demus, Cryst. Res. Technol., in Vorbereitung

28. G. Pelzl, U. Böttger, S. Kallweit, D. Demus, H. Sackmann, Cryst. Res. Technol., in Vorbereitung

29. H. Sackmann, Bunsenkolloquium, "Strukturen und Phasenumwandlungen thermotroper Flüssigkristalle", Paderborn, BRD (1981)

30. G. Pelzl, U. Böttger, D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck

31. G. Pelzl, U. Böttger, D. Demus, Cryst. Res. Technol., 16, 67 (1981)

32. W. Weissflog, G. Pelzl, A. Wiegeleben, D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 56, 295 (1980)

33. Nguyen Huu Tinh, J. Malthete, C. Destrade, J. Phys. Lett., 42, 417 (1981)

34. Nguyen Huu Tinh, J. Malthete, C. Destrade, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 64, 291 (1981)

35. C.W. Garland, G.B. Kasting, K.J. Lushington, Phys. Rev. Lett., 43, 1420 (1979)

36. R. Shashidhar, Private Mitteilung

37. P.E. Cladis, D. Guillon, F.R. Bouchet, P.L. Finn, Phys. Rev., A 23, 2594 (1981)

38. F. Bouchet and P.E. Cladis, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 64, 81 (1981)

39. D. Guillon, P.E. Cladis, J. Stamatoff, Phys. Rev. Lett., 41, 1598 (1978)

40. B. Engelen, G. Heppke, R. Hopf, F. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 49, 193 (1979)

41. D. Guillon, P.E. Cladis, D. Aadsen, Phys. Rev., A 18, 2292 (1978)

42. R. Shashidhar and K.V. Rao, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, India, 1979, (Editor) S. Chandrasekhar, Heyden (London), 115 (1980)

43. G.W. Gray and J.E. Lydon, Nature (London), 252, 221 (1974)

44. A.J. Leadbetter, J.C. Prost, J.P. Gaughan, G.W. Gray, A. Mosely, J. Phys. (Paris), 40, 375 (1979)

45. P.E. Cladis, R.K. Bogardus, W.B. Daniels, G.N. Taylor, Phys. Rev. Lett., 39, 720 (1977)

46. A.J. Leadbetter, J.L.A. Durant, M. Rugman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 34, 231 (1977)

47. J.E. Lydon and C.J. Coakley, J. Phys. (Paris) Coll., 36, C1 (1975)

48. F. Hardouin and A.M. Levelut, J. Phys. (Paris),

41, 41 (1980)

49. J. Prost, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Garmisch-Partenkirchen, BRD, 1980, (Editors) W. Helfrich and G. Heppke, Springer (Berlin), 125 (1980)
50. P.E. Cladis, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, India, 1979, (Editor) S. Chandrasekhar, Heyden (London), 105 (1980)
51. W. Maier, G. Meier, Z. Naturforsch., A 16, 262 (1961)
52. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936)
53. W. Maier, A. Saupe, Z. Naturforsch., A 13, 564 (1958); Z. Naturforsch., A 14, 882 (1959); Z. Naturforsch., A 15, 287 (1960)
54. N.V. Madhusudana and S. Chandrasekhar, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, India, 1973, (Editor) S. Chandrasekhar, Pramana Suppl., 1, 57 (1975)
55. B.R. Ratna, Ph. D. Thesis, Bangalore, India, 1978
56. B.R. Ratna, R. Shashidhar, K.V. Rao, Mol. Cryst. Liq. Cryst., im Druck
57. P.E. Cladis, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 67, 177 (1981)
58. R. Shashidhar, H.D. Kleinhans and G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., im Druck

59. P. Ehrenfest, Proc. Acad. Sci. Amst., 36, 153 (1933)

60. W.L. McMillan, Phys. Rev., A 4, 1238 (1971)

61. P.G. De Gennes, Solid State Commun., 10, 753 (1972)

62. R. Shashidhar, Private Mitteilung

63. H.D. Kleinhans, R. Shashidhar and G.M. Schneider, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., in Vorbereitung

64. H.D. Kleinhans, R. Shashidhar and G.M. Schneider, in Vorbereitung

65. N.A. Clark, J. Phys. (Paris), 40, C3, 345 (1979)

66. D.D. Klug and E. Whalley, J. Chem. Phys., 71, 1874 (1979)

67. D.D. Klug and E. Whalley, Proc. Int. Conf., High pressure science and technology, (Editors) B. Vodar and Ph. Marteau, Pergamon Press (Paris), 669 (1980)

68. J. Billard, Proc. Int. Liq. Cryst. Conf., Bangalore, India, 1979, (Editor) S. Chandrasekhar, Heyden (London), 155 (1980)

69. R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956

70. J.S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, 2 nd edition, Butterworth, London 1969

71. G. Sigaud, F. Hardouin, M.F. Achard, H. Gasparoux,

J. Phys. (Paris), 40, C3, 356 (1979)

72. F. Hardouin, A.M. Levelut, G. Sigaud, J. Phys. (Paris), 42, 71 (1981)

73. F. Hardouin, G. Sigaud, Nguyen Huu Tinh, M.F. Achard, J. Phys. (Paris) Lett., 42, 63 (1981)

74. J. Prost, J. Phys. (Paris), 40, 581 (1979)

75. P. Barois, C. Coulon, J. Prost, J. Phys. (Paris) Lett., 42, 107 (1981)

76. G. Sigaud, F. Hardouin, M.F. Achard, A.M. Levelut, J. Phys. (Paris), 42, 107 (1981)

77. R. Shashidhar and H.D. Kleinhans, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., im Druck

78. J. Quednau, Diplomarbeit, Bochum, BRD, 1980

79. H. Sackmann, Private Mitteilung

80. J. Herrmann, Diplomarbeit, Bochum, BRD, 1978

81. W. Spratte, Dissertation, Bochum, BRD, 1978

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung und seine immer gewährte Hilfe bei allen anfallenden praktischen und theoretischen Problemen.

Herrn Prof. Dr. G. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. R. Shashidhar, vom Raman Research Institute in Bangalore, Indien, bin ich besonders dankbar für zahlreiche klärende Diskussionen und Beiträge, die mich jedes Mal ein Stück weiter gebracht haben.

Herrn Dipl. Chem. H.D. Kleinhans danke ich für die Durchführung und Überlassung der DTA-Messungen und Herrn Dr. U. Deiters für die Erstellung der Computerrechnungen.

Herrn Dr. K. Syassen, von der Universität Düsseldorf, habe ich für seine zuvorkommende Hilfestellung bei der Konzeption der Apparatur zu danken.

Allen Werkstattangehörigen, insbesondere Herrn F.

Hockamp, Herrn R. Renzewitz, Herrn D. Rösener und Frau I. Nickel gilt mein Dank für die Umsetzung vieler Ideen in die Praxis, Herrn D. Rösener außerdem für die Anfertigung der Konstruktionszeichnungen.

Nicht zuletzt danke ich allen anderen Abteilungsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

LEBENSLAUF

	Jürgen Herrmann
27. 3.1955	geboren in Duisburg
	Eltern :
	Emmi Herrmann
	geb. Kehlenbach
	Wilhelm Herrmann
1. 4.1961	Besuch der Volksschule in
- 31. 3.1965	Duisburg-Bissigheim
Anschließend	Besuch des Mannesmann Gymnasiums in Duisburg
19. 5.1973	Abitur
Im WS 1973	Aufnahme des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
31. 8.1978	Abgabe der Diplomarbeit "Bestimmung der Umwandlungstemperaturen Flüssiger Kristalle bei hohen Drücken mit DTA"
1. 9.1978	Beginn der Doktorarbeit
seit 1. 6.1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

-Schlimm genug! Wieder die alte Geschichte!
Wenn man sich sein Haus fertig gebaut hat,
merkt man, unversehens etwas dabei gelernt
zu haben, das man schlechterdings hätte
wissen müssen, bevor man zu bauen -
anfing.
Das ewige leidige "Zu spät!" -
Die Melancholie alles Fertigen! ...

Friedrich Nietzsche
'Jenseits von Gut und Böse'